

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10298031 A**(43) Date of publication of application: **10.11.88**

(51) Int. Cl.

A61K 7/00**A61K 7/075****// A61K 7/02**(21) Application number: **09113854**(22) Date of filing: **01.05.97**(71) Applicant: **KAO CORP**(72) Inventor: **YANO SHINJI
TAMURA HIDEKO**(54) **PEARL GLOSS AGENT AND COSMETIC
CONTAINING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a pearl gloss agent that is stable with time and is useful in the production of cosmetics having pearl-like gloss without limitation in its formulation.

SOLUTION: The objective gloss agent is obtained by using an ether of the formula: R^1-O-R^2 (R^1 and R^2 are each a 16-36C hydrocarbon) such as dibehenyl ether as an active ingredient. When a variety of cosmetics are produced, this gloss agent can be used by admixing it to

the objective cosmetic compositions, dissolving with heat, and cooling down the solution under stirring thereby precipitating fine sizes of crystals having pearl-like gloss. In another case, the gloss agent is heated and dissolved in an aqueous medium so that its concentration may become high and then cooled down under stirring to form a dispersion of fine flake crystals having pearl-like gloss and formulated to cosmetics. In preferred embodiments, the formulation of this ether to cosmetics is 0.1-20 wt.%, particularly 1-5 wt.%.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000269221 A**(43) Date of publication of application: **29.09.00**

(51) Int. Cl.

H01L 21/322
H01L 21/26
(21) Application number: **11073821**(71) Applicant: **SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD**(22) Date of filing: **18.03.99**
(72) Inventor: **TAKENO HIROSHI**
AIHARA TAKESHI

(54) **THERMAL TREATMENT METHOD OF SILICON
 SUBSTRATE, THERMALLY TREATED
 SUBSTRATE, AND EPITAXIAL WAFER FORMED
 BY USE THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermal treatment method, capable of obtaining a silicon substrate additionally possessed of a required IG capability while keeping it high in yield and productivity, and an epitaxial wafer which is formed by the use of a substrate thermally treated through the method.

SOLUTION: A silicon substrate, obtained through a

single crystal which is manufactured through a CZ method, is thermally treated in a manner in which the silicon substrate is kept at a temperature of 1,050°C or above in an atmosphere of 100% hydrogen or 100% argon or a mixed gas of hydrogen and argon, then subjected to a first-stage thermal treatment where it is quickly cooled down at a cooling rate of 8°C/second or above, and then subjected to a second-stage thermal treatment, where it is thermally treated at the temperature range of 350 to 800°C to control oxygen separating nuclei in volume in the substrate.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04360821 A**(43) Date of publication of application: **14.12.92**

(51) Int. Cl.

A61K 7/48
A61K 7/00
(21) Application number: **03160996**(22) Date of filing: **05.06.91**(71) Applicant: **POLA CHEM IND INC**
(72) Inventor:
SAKAMOTO MUNEHRO
SASAGAWA HIDEAKI
ARAKI HIROMITSU
OHATA SATOSHI
KAWASHIMA TADAOKI
NAGAI MASAYOSHI
(54) DERMAL TOPICUM**(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide a dermal topicum improved in both dry touch and pruritus.

CONSTITUTION: The objective dermal topicum characterized by emulsification, with an emulsifier 8-11 in HLB value, of (A) an oily phase 25-45°C in solidifying

point or melting point and (B) an aqueous phase containing 15-45wt.% of glycerin with the weight ratio A/glycerin = pref. (2:1)-(1:3). The present topicum is improved in dermal chapping due to drying and pruritus etc., being capable of enhancing the humectant function of the skin, and also can be put to continuous use for a long period with no problems for touch feeling.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

Hochkonzentriert fließfähige Perlglanzkonzentrate

Patent number: JP2002544325 (T)

Publication date: 2002-12-24

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- international:






A61K8/00; A61K8/33; A61K8/34; A61K8/35; A61K8/36;
A61K8/37; A61K8/39; A61K8/40; A61K8/41; A61K8/42;
A61K8/60; A61K8/86; A61K8/89; A61K8/92; A61K8/98;
A61Q19/10; A61Q5/02; B01F17/14; B01F17/16; B01F17/42;
B01F17/54; B01F17/56; C07C233/47; C07C43/04;
C07C69/30; C07C69/33; C07H15/04; C08L91/08; C11D3/20;
C11D3/42; A61K8/00; A61K8/30; A61K8/72; A61K8/92;
A61K8/96; A61Q19/10; A61Q5/02; B01F17/14; B01F17/16;
B01F17/42; B01F17/54; B01F17/56; C07C233/00; C07C43/00;
C07C69/00; C07H15/00; C08L91/00; C11D3/20; C11D3/40;
(IPC1-7): A61K7/075; A61K7/50; B01F17/14; B01F17/16;
B01F17/42; B01F17/54; B01F17/56; C11D3/42

- european: A61K8/39; A61Q5/02; C07H15/04; C08L91/08

Application number: JP20000616318T 20000428

Priority number(s): DE19991021186 19990507; WO2000EP03854 20000428

Also published as:

 DE19921186 (A1)
 US6835700 (B1)
 ES2243269 (T3)
 EP1177273 (A1)
 EP1177273 (B1)

more >>

Abstract not available for JP 2002544325 (T)

Abstract of corresponding document: **DE 19921186 (A1)**

The invention relates to highly concentrated free-flowing pearly lustre concentrates containing (a) 25 - 45 wt.% pearly lustre wax, (b) 25 - 40 wt.% non-ionic, amphoteric, zwitterionic and/or cationic emulsifying agents (c) 0.5 - 15 wt.% polyolester with the proviso that the amounts thus cited add up to 100 % with the inclusion of water and optionally other adjuvants or additives and the sum of constituents (a), (b) and (c) is at least 55 wt.%.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/06	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/47274 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Dezember 1997 (18.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02824 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Mai 1997 (30.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 22 968.5 7. Juni 1996 (07.06.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). KAWA, Rolf [DE/DE]; Fontanestrasse 28, D-40789 Monheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, NO, NZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: AQUEOUS NACREOUS LUSTRE CONCENTRATES (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE PERLGLANZKONZENTRATE (57) Abstract The proposal is for novel aqueous nacreous lustre concentrates containing, in relation to the non-aqueous proportion, (a) 1 to 99.1% wt. of fats selected from the group formed by fatty alcohols, fatty ketones, fatty ethers and fatty carbonates, provided that the substances contain at total of at least 18 carbon atoms, (b) 0.1 to 90% wt. anionic, non-ionic, cationic, amphotytic and/or zwitterionic emulsifiers and (c) 0 to 40% wt. polyols, provided that the quantities add up to 100% wt. (57) Zusammenfassung Es werden neue wässrige Perlglanzkonzentrate vorgeschlagen, enthaltend - bezogen auf den nicht-wässrigen Anteil - (a) 1 bis 99,1 Gew.-% Fettstoffe ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Fettalkoholen, Fettketonen, Fettethern und Fettkarbonaten, mit der Maßgabe, daß die Stoffe in Summe mindestens 18 Kohlenstoffatome enthalten, (b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren sowie (c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL Albanien	ES Spanien	LS Lesotho	SI Slowenien
AM Armenien	FI Finnland	LT Litauen	SK Slowakei
AT Österreich	FR Frankreich	LU Luxemburg	SN Senegal
AU Australien	GA Gabun	LV Lettland	SZ Swasiland
AZ Aserbaidschan	GB Vereinigtes Königreich	MC Monaco	TD Tschad
BA Bosnien-Herzegowina	GE Georgien	MD Republik Moldau	TG Togo
BB Barbados	GH Ghana	MG Madagaskar	TJ Tadschikistan
BE Belgien	GN Guinea	MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM Turkmenistan
BF Burkina Faso	GR Griechenland	ML Mali	TR Türkei
BG Bulgarien	HU Ungarn	MN Mongolei	TT Trinidad und Tobago
BJ Benin	IE Irland	MR Mauretanien	UA Ukraine
BR Brasilien	IL Israel	MW Malawi	UG Uganda
BY Belarus	IS Island	MX Mexiko	US Vereinigte Staaten von Amerika
CA Kanada	IT Italien	NE Niger	UZ Usbekistan
CF Zentralafrikanische Republik	JP Japan	NL Niederlande	VN Vietnam
CG Kongo	KE Kenia	NO Norwegen	YU Jugoslawien
CH Schweiz	KG Kirgisistan	NZ Neuseeland	ZW Zimbabwe
CI Côte d'Ivoire	KP Demokratische Volksrepublik Korea	PL Polen	
CM Kamerun	KR Republik Korea	PT Portugal	
CN China	KZ Kasachstan	RO Rumänien	
CU Kuba	LC St. Lucia	RU Russische Föderation	
CZ Tschechische Republik	LI Liechtenstein	SD Sudan	
DE Deutschland	LK Sri Lanka	SE Schweden	
DK Dänemark	LR Liberia	SG Singapur	

Wäßrige Perlglanzkonzentrate

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft wäßrige Perlglanzkonzentrate mit einem Gehalt an ausgewählten Fettstoffen, Emulgatoren und gegebenenfalls Polyolen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von perlglänzenden oberflächenaktiven Zubereitungen unter Verwendung der Konzentrate sowie die Verwendung der Fettstoffe als Perlglanzwachse.

Stand der Technik

Der weich schimmernde Glanz von Perlen hat auf den Menschen schon seit Jahrtausenden eine besondere Faszination ausgeübt. Es ist daher kein Wunder, daß die Hersteller von kosmetischen Zubereitungen versuchen, ihren Produkten ein attraktives, wertvolles und gehaltvolles Erscheinungsbild zu verleihen. Der erste seit dem Mittelalter in der Kosmetik eingesetzte Perlglanz war eine perlglänzende Paste aus natürlichen Fischeschuppen. Zu Anfang dieses Jahrhunderts entdeckte man, daß Wismut-oxidchloride ebenfalls in der Lage sind, Perlglanz zu erzeugen. Für die moderne Kosmetik sind hingegen Perlglanzwachse, insbesondere vom Typ der Glycolmono- und -difettsäureester von Bedeutung, die überwiegend zur Erzeugung von Perlglanz in Haarshampoos und Duschgelen eingesetzt werden. Eine Übersicht zu modernen, perlglänzenden Formulierungen findet sich von A.Ansmann und R.Kawa in *Parf.Kosm.* **75**, 578 (1994).

Der Stand der Technik kennt eine Vielzahl von Formulierungen, die oberflächenaktiven Mitteln den gewünschten Perlglanz verleihen. So sind beispielsweise aus den beiden Deutschen Patentanmeldungen **DE-A1 38 43 572** und **DE-A1 41 03 551** (Henkel) Perlglanzkonzentrate in Form fließfähiger wäßriger Dispersionen bekannt, die 15 bis 40 Gew.-% perlglänzender Komponenten, 5 bis 55 Gew.-% Emulgatoren und 0,1 bis 5 bzw. 15 bis 40 Gew.-% Polyole enthalten. Bei den Perlglanzwachsen handelt es sich um acylierte Polyalkylenglycole, Monoalkanolamide, lineare, gesättigte Fettsäuren oder Ketosulfone. In den beiden Europäischen Patentschriften **EP-B1 0 181 773** und **EP-B1 0 285 389** (Procter & Gamble) werden Shampoouzusammensetzungen vorgeschlagen, die Tenside, nicht-flüchtige Silicone

und Perlglanzwachse enthalten. Gegenstand der Europäischen Patentanmeldung **EP-A2 0 205 922** (Henkel) sind fließfähige Perlglanzkonzentrate, die 5 bis 15 Gew.-% acylierte Polyglycole, 1 bis 6 Gew.-% Fettsäuremonoethanolamide und 1 bis 5 Gew.-% nichtionische Emulgatoren enthalten. Gemäß der Lehre der Europäischen Patentschrift **EP-B1 0 569 843** (Hoechst) lassen sich nichtionische, fließfähige Perlglanzdispersionen auch erhalten, indem man Mischungen von 5 bis 30 Gew.-% acylierten Polyglycolen und 0,1 bis 20 Gew.-% ausgewählten nichtionischen Tensiden herstellt. Aus der Europäischen Patentanmeldung **EP-A2 0 581 193** (Hoechst) sind ferner fließfähige, konservierungsmittelfreie Perlglanzdispersionen bekannt, die acylierte Polyglycolether, Betaine, Aniontenside und Glycerin enthalten. Schließlich wird in der Europäischen Patentanmeldung **EP-A1 0 684 302** (Th.Goldschmidt) die Verwendung von Polyglycerinestern als Kristallisationshilfsmittel für die Herstellung von Perlglanzkonzentraten vorgeschlagen.

Trotz der Vielzahl von Mitteln besteht im Markt ein ständiges Bedürfnis nach neuen Perlglanzwachsen, die beispielsweise im Gegensatz zu acylierten Polyglycolen keine Ethylenoxideinheiten aufweisen und sich gegenüber den Produkten des Stands der Technik auch bei verminderter Einsatzmenge durch einen brillanten Glanz auszeichnen, die die Mitverwendung kritischer Inhaltsstoffe wie beispielsweise von Siliconen zulassen, ohne daß die Stabilität der Formulierungen beeinträchtigt wird, gleichzeitig über Estergruppen verfügen, damit eine ausreichende biologische Abbaubarkeit gewährleistet ist und die insbesondere in konzentrierter Form noch leicht beweglich und damit handhabbar sind. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, neue Perlglanzkonzentrate mit dem geschilderten komplexen Anforderungsprofil zur Verfügung zu stellen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Perlglanzkonzentrate, enthaltend - bezogen auf den nicht-wäßrigen Anteil -

- (a) 1 bis 99,1 Gew.-% Fettstoffe ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Fettalkoholen, Fettketonen, Fettethern und Fettcarbonaten, mit der Maßgabe, daß die Stoffe in Summe mindestens 18, vorzugsweise 24 und insbesondere 32 bis 48 Kohlenstoffatome enthalten,
- (b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren sowie
- (c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die genannten langkettigen Fettstoffe ausgezeichnete perlglänzende Eigenschaften besitzen und sich gegenüber den Produkten des Stands der Technik durch eine höhere Brillanz bei geringerer Einsatzmenge, besondere Feinteiligkeit und Lagerstabilität auszeichnen. Die Perlglanzwachse sind leicht biologisch abbaubar, in konzentrierter Form dünnflüssig und erlauben auch die Einarbeitung von problematischen Inhaltsstoffen wie beispielsweise Siliconen in kosmetische Zubereitungen.

Fettalkohole

Langkettige Fettalkohole, die als Komponente (a1) in Betracht kommen, folgen der Formel (I),



in der R^1 für einen linearen Alkylrest mit mindestens 18, vorzugsweise 24 bis 48 und insbesondere 32 bis 36 Kohlenstoffatomen steht. Bei den genannten Stoffen handelt es sich beispielsweise Behenylalkohol oder um Oxidationsprodukte langkettiger Paraffine.

Fettketone

Fettketone, die als Komponente (a2) in Betracht kommen, folgen der Formel (II),



in der R^2 und R^3 unabhängig voneinander für gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß sie in Summe mindestens 18, vorzugsweise 24 und insbesondere 32 bis 48 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Ketone können nach Verfahren des Stands der Technik hergestellt werden, beispielsweise durch Pyrolyse der entsprechenden Fettsäure-Magnesiumsalze. Die Ketone können symmetrisch oder unsymmetrisch aufgebaut sein, vorzugsweise unterscheiden sich die beiden Reste R^2 und R^3 aber nur um ein Kohlenstoffatom und leiten sich von Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen ab. Dabei zeichnen sich Caprinon, Lauron und Stearon durch besonders vorteilhafte Perlglanzeigenschaften aus.

Fettether

Als Komponente (a3) kommen Fettether der Formel (III) in Frage,



in der R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß sie in Summe mindestens 18, vorzugsweise 24 und insbesondere 32 bis 48 Kohlenstoffatome aufweisen. Fettether der genannten Art werden üblicherweise durch saure Kondensation der entsprechenden Fettsäuren hergestellt. Fettether mit besonders vorteilhaften Perflanzeigenschaften werden durch Kondensation von Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Cetylalkohol, Cetearylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Behenylalkohol und/oder Erucylalkohol erhalten. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Distearylether.

Fettcarbonate

Als Komponente (a4) kommen Fettcarbonate der Formel (IV) in Frage,



in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander für gegebenenfalls hydroxyfunktionalisierte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß sie in Summe mindestens 18, vorzugsweise 24 und insbesondere 32 bis 48 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Stoffe werden erhalten, indem man beispielsweise Dimethyl- oder Diethylcarbonat mit den entsprechenden Fettsäuren bzw. Hydroxyalkoholen in an sich bekannter Weise umestert. Demzufolge können die Fettcarbonate symmetrisch oder unsymmetrisch aufgebaut sein. Vorzugsweise werden jedoch Carbonate eingesetzt, in denen R^6 und R^7 gleich sind und für Alkylreste mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen. Besonders bevorzugt sind Umesterungsprodukte von Dimethyl- bzw. Diethylcarbonat mit Cetylalkohol, Cetearylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Behenylalkohol und/oder Erucylalkohol in Form ihrer Mono- und Diester bzw. deren technischen Mischungen.

Die Einsatzmenge der Fettstoffe bezogen auf die Konzentrate kann 1 bis 99,9, üblicherweise 5 bis 75, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% betragen.

Emulgatoren

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können als Emulgatoren nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen enthalten:

- (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an Triglyceride;
- (b2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (b3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (b4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (b5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (b7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{12/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (b9) Trialkylphosphate;
- (b10) Wollwachsalkohole;
- (b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (b12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie
- (b13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8-18} -Alkylmono- und oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US 3,839,318, US 3,707,535, US 3,547,828, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 30 01 064 sowie EP-A 0 077 167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropylidimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8-18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das $C_{12/18}$ -Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können die Emulgatoren in Mengen von 0,1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 40 Gew.-% enthalten.

Polyole

Polyole, die im Sinne der Erfindung als Komponente (c) in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können die Polyole, vorzugsweise Glycerin, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1.000 in Mengen von 0,1 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 15 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% enthalten.

Herstellverfahren

In einer bevorzugten Ausführungsform, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist, erfolgt die Herstellung der Perlglanzkonzentrate, indem man eine Mischung aus den Komponenten (a), (b) und (c) herstellt, auf eine Temperatur erwärmt, die 1 bis 30°C oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung liegt, mit der erforderlichen Menge Wasser etwa der gleichen Temperatur mischt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt. Ferner ist es möglich, eine konzentrierte wäßrige (Anion-)Tensidpaste vorzulegen, das Perlglanzwachs in der Wärme einzurühren und die Mischung anschließend mit weiterem Wasser auf die gewünschte Konzentration zu verdünnen oder das Vermischen in Gegenwart polymerer hydrophiler Verdickungsmittel, wie etwa Hydroxypropylcellulosen, Xanthan Gum oder Polymeren vom Carboxymethylcellulose-Typ durchzuführen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate eignen sich zur Einstellung einer Trübung in oberflächenaktiven Zubereitungen wie beispielsweise Haarsampoos oder manuellen Geschirrspülmitteln.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung getrübter und perlglänzender flüssiger, wäßriger Zubereitungen wasserlöslicher grenzflächenaktiver Stoffe, bei dem man den klaren wäßrigen Zubereitungen bei 0 bis 40°C die Perlglanzkonzentrate in einer Menge von 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% der Zubereitung zusetzt und unter Rühren darin verteilt.

Tenside

Die oberflächenaktiven Zubereitungen, die in der Regel einen nicht-wäßrigen Anteil im Bereich von 1 bis 50 und vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% aufweisen, können nichtionische, anionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside enthalten, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 50 bis 99 und vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-% beträgt. Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglycosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeigte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxyde. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeigte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere qualermierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Amino-propionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thleme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen. Die gleichen Tenside können auch unmittelbar zur Herstellung der Perlglanzkonzentrate eingesetzt werden, die anionischen Tenside eignen sich auch als Emulgatoren. In diesem Zusammenhang ist der Einsatz von Alkylethersulfaten als anionische Emulgatoren bevorzugt.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Die oberflächenaktiven Zubereitungen, denen die erfindungsgemäßen Periglanzkonzentrate zugesetzt werden, können weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Ölkörper, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Adsorber, Farb- und Duftstoffe.

Als **Ölkörper** kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettkohlen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₈-C₂₀-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₀-Fettkohlen, Ester von verzweigten C₈-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₀-Fettkohlen, Ester von linearen C₆-C₁₈-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder Trimetriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettkohlen mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettkoholethoxylate mit eingengerter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere wie z.B. Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen/ FRG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L, Grünau GmbH), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z.B. Amidomethicone oder Dow Corning Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethyltriminamin

(Cartaretine®, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z.B. beschrieben in der **FR-A 22 52 840** sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quatermiertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quatermierte Ammoniumsalz-Polymere wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol/US.

Geeignete **Siliconverbindungen** sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol in Frage. Im Sinne der Erfindung können neben den Fettstoffen auch weitere bekannte **Periglantzwachse** wie insbesondere Mono- und Difettsäureester von Polyalkylenglycolen, Partial- und Triglyceride sowie Ester von Fettalkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden. Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als **Antischuppenmittel** können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche **Filmbildner** sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quatermiertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope** wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, Propylenglycol oder Glucose eingesetzt werden. Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung der genannten Fettstoffe als Periglantzwachse zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate R1 bis R7 sowie die Vergleichsmischung R8 wurden 14 Tage bei 40°C gelagert und die Viskosität nach der Brookfield-Methode in einem RVT-Viskosimeter (23°C, 10 Upm, Spindel 5) bestimmt. Anschließend wurden wäßrige Haarshampooformulierungen durch Vermischen der Einsatzstoffe bei 20°C zubereitet, die jeweils 2 g der Perlglanzkonzentrate R1 bis R7, 15 g Kokosfettalkohol+2EO-sulfat-Natriumsalz, 3 g Dimethylpolysiloxan, 5 g Kokosalkylglucosid und 1,5 g eines Esterquats (Wasser ad 100 Gew.-%) enthielten. Die Feinteiligkeit der Perlglanzkristalle in den Haarshampoos wurde unter dem Mikroskop visuell auf einer Skala von 1 = sehr feine Kristalle bis 5 = grobe Kristalle beurteilt. Die Beurteilung des Perlglanzes erfolgte ebenfalls auf einer Skala von 1 = brillant bis 5 = stumpf; die Trübung wurde visuell bestimmt und mit (+) = trüb oder (-) = trübungsfrei beurteilt. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt: alle Mengenangaben verstehen sich als Gew.-%

Tabelle 1

Zusammensetzung und Performance von Perlglanzkonzentraten

Zusammensetzung	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
C _{32/48} -Fettalkohol	25	-	20	20	-	-	-	-
Stearon	-	25	-	-	-	-	-	-
Distearyl ether	-	-	-	-	25	-	7	-
Mono/Distearylcarbonat	-	-	-	-	-	25	-	-
Ethylenglycoldistearat	-	-	5	5	-	-	-	25
Kokosalkohol+4EO	5	5	5	-	5	5	-	5
Kokosalkylglucosid	9	9	9	15	9	9	-	9
Kokosfettsäurebetain	5	5	5	4	5	5	-	5
Kokosalkohol+2EO-sulfat-Na-Salz	-	-	-	-	-	-	65	-
Glycerin	5	5	5	5	5	5	4	5
Propylenglycol/Butylenglycol (1:5)	-	-	-	-	-	-	23	-
Wasser	ad 100							
Viskosität der Konzentrate (mPas)								
- nach 1 d. 40°C	8.100	8.200	6.400	7.900	8.100	8.100	8.300	9.500
- nach 14 d. 40°C	7.900	7.800	5.900	7.800	7.800	7.700	8.100	7.200
Perlglanz in der Formulierung								
- Brillanz	1,5	1,5	1,0	1,0	1,5	1,5	1,0	2,0
- Feinteiligkeit	1,5	1,5	1,5	2,0	1,5	1,0	1,0	3,0
- Trübung	-	-	-	-	-	-	-	+

Patentansprüche

1. Wäßrige Perlglanzkonzentrate, enthaltend - bezogen auf den nicht-wäßrigen Anteil -

- (a) 1 bis 99,9 Gew.-% Fettstoffe ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Fettalkoholen, Fettketonen, Fettethern und Fettcarbonaten, mit der Maßgabe, daß die Stoffe in Summe mindestens 18 Kohlenstoffatome enthalten,
- (b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitter-ionische Emulgatoren sowie
- (c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

2. Perlglanzkonzentrate nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) Fettalkohole der Formel (I) enthalten,



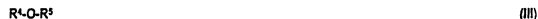
in der R^1 für einen linearen Alkylrest mit 18 bis 48 Kohlenstoffatomen steht.

3. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) Fettketone der Formel (II) enthalten,



in der R^2 und R^3 unabhängig voneinander für gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß sie in Summe mindestens 18 Kohlenstoffatome aufweisen.

4. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) Fettether der Formel (III) enthalten,



in der R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß sie in Summe mindestens 18 Kohlenstoffatome aufweisen.

5. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) Fettsäurecarbonate der Formel (IV) enthalten,



(IV)

in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander für gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß sie in Summe mindestens 18 Kohlenstoffatome aufweisen.

6. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b) Emulgatoren enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von :

- (b1) Anlagerungsprodukten von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an Triglyceride;
- (b2) $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (b3) Glycerinmono- und -diestern und Sorbitanmono- und -diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (b4) Alkylmono- und -oligoglycosiden mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierten Analoga;
- (b5) Anlagerungsprodukten von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b6) Polyolestern;
- (b7) Anlagerungsprodukten von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b8) Partialestern auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter $C_{12/22}$ -Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkoholen sowie Polyglucosiden;
- (b9) Trialkylphosphaten;
- (b10) Wollwachsalkoholen;
- (b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymeren bzw. entsprechenden Derivaten;
- (b12) Mischestern aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkoholen;
- (b13) Polyalkylenglycolen.

7. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b) Emulgatoren vom Typ der Alkylethersulfate enthalten.
8. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (c) 0,1 bis 40 Gew.-% Glycerin, 1,2-Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol und/oder Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1.000 Dalton enthalten.
9. Verfahren zur Herstellung zur Herstellung von Perlglanzkonzentraten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Mischung aus den Komponenten (a), (b) und (c) herstellt, auf eine Temperatur erwärmt, die 1 bis 30°C oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung liegt, mit der erforderlichen Menge Wasser etwa der gleichen Temperatur mischt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt.
10. Verfahren zur Herstellung getrübter und perlglänzender flüssiger, wäßriger Zubereitungen wasserlöslicher grenzflächenaktiver Stoffe, bei dem man den klaren wäßrigen Zubereitungen bei 0 bis 40°C Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 8 in einer Menge von 0,5 bis 40 Gew.-% der Zubereitung zusetzt und unter Rühren darin verteilt.
11. Verwendung von Fettstoffen nach den Ansprüchen 1 bis 8 als Perlglanzwachse zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 832 643 A2

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:

01.04.1998 Bulletin 1998/14

(51) Int Cl.⁶: A61K 7/48, A61K 7/00

(21) Application number: 97306075.9

(22) Date of filing: 08.08.1997

(84) Designated Contracting States:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

Designated Extension States:

AL LT LV RO SI

(30) Priority: 20.09.1996 US 717046

(71) Applicants:

• UNILEVER PLC

London EC4P 4BQ (GB)

Designated Contracting States:

GB IE

• UNILEVER N.V.

3013 AL Rotterdam (NL)

Designated Contracting States:

BE CH DE DK ES FI FR GR IT LI LU MC NL PT SE
AT

(72) Inventors:

• Habib, Stephan Samuel
Demarest, New Jersey 07627 (US)

• Lips, Alexander
Ealing, London, W13 0HQ (GB)

• Chandar, Prem
Closter, New Jersey 07624 (US)

• Rerek, Mark Edward
Scotch Plains, New Jersey 07076 (US)

(74) Representative:

Rots, Marie Johanna Francisca et al

Unilever PLC,

Patent Division,

Colworth House

Sharnbrook, Bedford MK44 1LQ (GB)

(54) Stabilization of an unstable retinoid in oil-in-water emulsions for skin care compositions

(57) Oil-in-water emulsions containing an unstable retinoid (retinal or C₂-C₃ ester thereof) in an oil phase. The retinoid is stabilized in the inventive emulsions, de-

spite the presence of from 50% to 98% of an aqueous phase. The emulsions also preferably include a hydroxy acid.

EP 0 832 643 A2

Description**FIELD OF THE INVENTION**

- 5 The invention relates to skin care compositions containing retinol or short chain esters thereof in an oil-in-water emulsion and to a method for making such compositions.

BACKGROUND OF THE INVENTION

- 10 Natural and synthetic vitamin A derivatives have been used extensively in the treatment of a variety of skin disorders and have been used as skin repair or renewal agents. Retinoic acid has been employed to treat a variety of skin conditions, e.g., acne, wrinkles, psoriasis, age spots and discoloration. See e.g., Vahlquist, A. et al., *J. Invest. Dermatol.*, Vol. 94, Holland D.B. and Cunliffe, W.J. (1990), pp. 496-498; Ellis, C.N. et al., "Pharmacology of Retinols in Skin", Vassel, Karger, Vol. 3, (1989), pp. 249-252; Lowe, N.J. et al., "Pharmacology of Retinols in Skin", Vol. 3, (1989), pp. 240-248; PCT Patent Application No. WO 93/19743.

- 15 It is believed that the use of retinol or short chain esters of retinol would be preferred over retinoic acid. Retinol is an endogenous compound which occurs naturally in the human body and is essential for normal epithelial cell differentiation. Short chain esters of retinol hydrolyze in-vivo to produce retinol. Retinol and retinyl esters are considered to be safer than retinoic acid.

- 20 Long chain retinyl esters, especially retinyl palmitate, have been used extensively in skin cosmetic compositions. Such compositions may be oil-in-water emulsions, as for instance Age Defying Complex® produced by Chesebrough-Pond's. However, it has been found as part of the present invention that retinol or short chain esters of retinol are more efficacious than long chain esters of retinol, such as retinyl palmitate (see Example 7). It is believed that retinyl palmitate does not hydrolyze in-vivo to produce retinol and/or does not penetrate skin.

- 25 Unfortunately, retinol and short-chain retinyl esters are more unstable than retinoic acid or long chain retinyl esters. See Idson, "Vitamins and the Skin", Cosmetics & Toiletries, Vol. 108, December 1993, pp. 79-94, Allured Publishing Corp. (1993); Hoffman-La Roche Inc., Data Sheet "Vitamin A - The 'Normalizer'", Roche Vitamins & Fine Chemicals; Hoffman-La Roche Inc., Product Data "Vitamin A Alcohol Blend". Specifically, they rapidly degrade in the presence of water.

- 30 Anhydrous retinol-containing compositions are known in the art. See for instance Dulek et al., U.S. Patent 4,888,363 and Wilmott et al., U.S. Patent 4,826,828. But such compositions do not generally include water-soluble skin benefit ingredients, especially if such ingredients are to be included in high amounts.

- Water-in-oil emulsions which contain retinol in an oil phase are also known. See for instance European Patent 440,398 (Johnson and Johnson), International patent application WO 93/00085 (Johnson & Johnson), and European 35 Patent application 631,772 (Johnson & Johnson). A serious drawback of both anhydrous compositions and water-in-oil emulsions is that they are greasier and cosmetically less appealing than oil-in-water emulsions because the continuous phase is an oil phase.

- Thus, it is desirable to formulate retinol or short-chain esters of retinol into oil-in-water emulsions. However, due to a greater exposure of a retinoid to an aqueous phase in such systems (compared to anhydrous systems or water-in-oil emulsions), it has not been possible to stabilize an unstable retinoid in such systems. See for instance the above 40 cited European Patent 440,398 which teaches at page 1, lines 34-37, that retinoids in oil-in-water emulsions "are unstable . . . and chemically degrade and are, therefore, unavailable over time for their alleged utility." The above-cited International application WO 93/00085 teaches at page 8, lines 2-7: "For reasons which are not clearly understood, stability satisfactory for a commercial product has been achievable for certain specific retinoids only by utilizing a 45 specific form of emulsion, i.e. water-in-oil, and then, only by employing a specific stabilizing system."

- The present invention is based, in part, on the discovery that an unstable retinoid, i.e. retinol or short chain esters thereof, may be stabilized in oil-in-water emulsions by virtue of combination of several critical parameters, such as: 50 employing a specific oil phase to form oil droplets containing a solubilized unstable retinoid and employing selected combinations of solid compounds to form a barrier layer of specifically sized crystals for the oil droplets.

- The solid compounds and/or the oils employed in the present invention for forming oil droplets surrounded by a crystalline barrier layer have been used in skin care compositions, e.g. as emollients. Some of these compositions also include retinoids, most often retinoic acid or retinyl palmitate. See for instance abstract of Romanian patents RO 92,576, RO 93,807, RO 84,823, U.S. Patent 3,906,108 (Felly et al.); U.S. Patent 5,380,764 (Herzog); U.S. Patent 4,981,845 (Pereira); U.S. Patent 5,037,850 (Elliott et al.); U.S. Patent 4,333,924 (Bowley et al.); U.S. Patent 5,492,894 55 (Bascom et al.). However, such compositions differ from the present invention in at least that they do not contain an unstable retinoid (retinol or short chain esters thereof) within oil droplets surrounded by a barrier of defined size crystals. The prior art does not provide a stable oil-in-water emulsion containing retinol or short-chain esters thereof.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention includes, in part, an oil-in-water emulsion for skin conditioning, the emulsion comprising:

(a) an oil phase comprising from 0.1% to 50%, by weight of the emulsion, of oil droplets comprising a fluid oil and from 0.001 to 10%, by weight of the emulsion, of a retinoid selected from the group consisting of retinol and C₂-C₃ esters of retinol and mixtures thereof, wherein the retinoid is solubilized in the oil,

(b) from 50% to 98%, by weight of the emulsion, of an aqueous phase; and

(c) from 1% to 20% by weight of the emulsion of a barrier ingredient, which comprises a crystal-forming compound and a crystal-sizing compound, wherein the barrier ingredient provides a crystalline barrier layer between the oil droplets and the aqueous phase,

wherein the average size of the crystals in the barrier layer, as determined by a Microscopic Crystal Sizing Test (described hereinbelow), is in the range of from 1µm to 50µm;

and wherein the size ratio of individual oil droplets to individual crystals in the barrier layer is in the range of from 5:1 to 100:1;

and wherein the melting point of a mixture of the fluid oil and the barrier ingredient is in the range of from 40°C to 100°C.

The term "conditioning" as used herein means prevention and treatment of dry skin, photodamaged skin, appearance of wrinkles, age spots, aged skin, increasing stratum corneum flexibility, and/or generally increasing the glow, radiance, and/or quality of skin. The composition may be used to improve skin desquamation and/or epidermal differentiation.

According to the present invention, by virtue of creating oil droplets containing a solubilized unstable retinoid and surrounded by a barrier of crystals of a defined size range, the stability of the retinoid in an oil-in-water emulsion is substantially improved. The presence of oil droplets containing the retinoid and surrounded by the crystalline barrier is ensured according to the present invention by selecting fluid oils and barrier ingredients which satisfy the melting point, crystal size and solubility requirements described in a greater detail hereinbelow.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

All amounts are by weight of an oil-in-water emulsion, unless otherwise indicated.

The oil-in-water emulsion included in the inventive compositions contains oil droplets in a continuous aqueous phase.

The oil droplets contain, as a first essential ingredient, a retinoid selected from the group consisting of retinol and C₂-C₃ esters of retinol. As illustrated in Example 7, these compounds are more efficacious than retinyl palmitate.

The term "retinol" as used herein includes the following isomers of retinol: all-trans-retinol, 13-cis-retinol, 11-cis-retinol, 9-cis-retinol, 3,4-didehydro-retinol. Preferred isomers are all-trans-retinol, 13-cis-retinol, 3,4-didehydro-retinol, 9-cis-retinol. Most preferred is all-trans-retinol, due to its wide commercial availability.

Retinyl ester is an ester of retinol. The term "retinol" has been defined above. Retinyl esters suitable for use in the present invention are C₂ and C₃ esters of retinol, also known as retinyl acetate and retinyl propionate. Retinyl acetate is an especially preferred ester because it is the most efficacious, the most commercially available and the cheapest. For the same reasons, the most preferred retinoid for use in the present invention is retinol.

Retinol or a retinyl ester is employed in the inventive composition in an amount of from 0.001% to 10%, by weight of the emulsion, preferably in an amount of from 0.01% to 0.5%, most preferably in an amount of from 0.05% to 0.2%.

The second essential ingredient of the oil phase in the inventive emulsions is a fluid oil. The oil phase in the inventive emulsions may be formed of a single compound or a mixture of compounds. The oil phase according to the present invention must be fluid and must be capable of solubilizing, at a storage temperature (typically 25°C), the required amount of retinol or C₂-C₃ esters thereof. Furthermore, a mixture of the oil phase and the barrier ingredient must satisfy the melting point test discussed in more detail below. The term "fluid" as used herein means that at least 50% of an oil is liquid at 25°C.

Suitable compounds to form the oil phase include but are not limited to esters of fatty acids or alcohols and hydrocarbons, preferably monoesters of fatty acids or alcohols, as long as they satisfy the melting point and solubility requirements described herein. Most preferably, fluid oil is selected from the group consisting of isostearyl palmitate,

tridecyl salicylate, C₁₂₋₁₅ octanoate, isopropyl stearate, isopropyl myristate and isopropyl palmitate.

The oil droplets containing the retinoid may be present in the instant emulsions in an amount of from 0.1% to 50% by weight of the emulsion, preferably from 1% to 30%, most preferably from 5% to 15%.

The third essential component of the inventive emulsions is a barrier ingredient. The term "barrier ingredient" as used herein means a mixture of at least two classes of compounds: the first compound is a compound employed for the formation of crystals ("crystal-forming compound"); the second is the compound required to control the size of the crystals ("crystal-sizing compound"). It was found, as part of the present invention, that if only a crystal-forming compound is employed, the crystals formed are too large (see Example 4) and the retinoid is unstable in such compositions. It was also found that the second, crystal-sizing compound, although unable to form crystals of sufficient size on its own, controls the size of the crystals (see Example 5). The co-presence of the crystal-forming and the crystal-sizing compounds is necessary to stabilize the retinoid.

The size of the crystals, we found, is critical to ensure the stability of the inventive emulsions. We do not wish to be bound by theory but we believe that, if the crystals surrounding the oil droplet are too large, the crystals will migrate away from the oil/water interface and remain as separate entities in the emulsion. If the crystals are too small, we believe, the exposure of oil phase to water is increased. In both cases, the stability of a retinoid in an oil phase is impaired. The average size of an individual crystal in the inventive emulsions, as determined by the Microscopic Crystal Sizing Test, is in the range of from 1µm to 50 µm, preferably in the range of from 1µm to 20µm and most preferably in the range of from 5µm to 10µm. The identity and the amounts of the ingredients that make up the fluid phase and the crystalline barrier determine the size of the crystals.

Microscopic Crystal Sizing Test

The intended fluid oil and barrier forming compounds are co-melted in the same proportions as those intended for the final emulsion. A drop of the co-melt mixture is placed on a microscope slide with a cover slip. Observe in the microscope the size and shape of the crystals. Crystals should preferably be small and relatively smooth (not like sharp needles). The size is determined by taking a micrograph and measuring crystals with a ruler, taking into account the magnification. Several crystals (i.e. at least 5 crystals, and preferably at least 10 crystals) must be sized and averaged, to prevent the risk of measuring an atypical crystal or a cluster of crystals.

Initially, the crystallization pattern may be qualitatively observed using light microscopy under crosspolar conditions. If the initial observation is that the crystals may be of a suitable size, the Microscopic Crystal Sizing Test, as described above, is conducted.

Melting Point

Furthermore, the barrier ingredient and the fluid oil must be so selected, and in such amounts, that the melting point of the mixture is in the range of from 40°C to 100°C. The melting point must be in this range in order to ensure that the crystalline barrier is present during storage, yet the oil phase is released during the topical application. Preferably, the melting point of the mixture is in the range of from 40°C to 75°C, most preferably in the range of from 45°C to 55°C. The melting point can suitably be determined by DSC. Furthermore, the melting point of the mixture of the fluid oil and the barrier ingredient components must preferably be quite sharp, i.e. the components in the barrier ingredient and the fluid oil must all be very compatible with each other. The spread in the melting point must preferably be no greater than 25°C, more preferably no greater than 10°C, most preferably the melting point is a single sharp peak as determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC).

The barrier ingredient (i.e. the mixture of the at least two classes of compounds that form the barrier layer) is employed in the inventive compositions in an amount of from 1% to 20% by weight of the emulsion, preferably in the amount of from 5% to 15%, most preferably in an amount of from 8% to 12%.

As explained above, the barrier layer according to the present invention is formed by the interaction of at least two classes of compounds: the crystal-forming compound and the crystal-sizing compound. The crystal-sizing compound is preferably added at levels of from 1% to 75%, by weight of the crystal-forming compound, more preferably from 5% to 40%, most preferably from 10% to 20%.

Suitable crystal-forming compounds for use in the inventive emulsions include but are not limited to fatty acids, mixtures of fatty acids with their soaps, fatty alcohols and ethoxylated derivatives of fatty acids or fatty alcohols, sterols (e.g. lanolin or cholesterol) and mixtures thereof. Preferably, the crystal-forming compounds are selected from the group consisting of C_{12-C22} (preferably, C_{16-C22}) fatty acids or alcohols or ethoxylated derivatives thereof, mixtures of C_{12-C22} fatty acids with their soaps and mixtures thereof. Most preferably, the crystal-forming compounds are selected from the group consisting of palmitic acid, stearic acid, stearyl alcohol, cetyl alcohol, behenic acid, behenyl alcohol, cholesterol and sorbitan stearate, and mixtures thereof.

The crystal-sizing compound is preferably selected from the group consisting of hydroxylated fatty acids or alcohols

(preferably C₁₂-C₂₂), ethoxylated derivatives thereof, and mixtures thereof. Preferably, hydroxylated fatty acids or alcohols or mixtures are employed. The preferred chain length is C₁₆-C₂₂. Most preferably, the crystal- sizing compound is selected from the group consisting of glyceryl monohydroxystearate, hydroxystearic acid, isostearyl alcohol, iso-stearic acid, and mixtures thereof.

The crystal-sizing compound may or may not be contained in the actual crystals forming a crystalline barrier layer. The crystal-sizing compound regulates the size of the crystal and thus is essential in forming a suitable crystal barrier, but its location may be in the crystal or may be in the oil droplet or a combination of the two locations.

The relative size of the individual oil droplets to the individual crystals in the inventive emulsions is in the range of from 5:1 to 100:1, preferably in the range of from 5:1 to 50:1, most preferably in the range of from 5:1 to 20:1. The crystal size is measured by Microscopic Crystal Sizing Test as described above. The oil droplet size may also be measured by Microscopic Crystal Sizing Test or by using a particle size analyzer (e.g., Mastersizer®).

The overall size of a particle formed from an oil droplet and crystals surrounding the droplet is also important according to the present invention. The half-life of the retinoid in the particle is inversely related to the size of the particle. The larger the particle, the slower is diffusion of the retinoid. Yet the physical stability of the emulsion is affected if the particle size is too large. Thus, the particle size must be such as to attain the chemical stability of the retinoid, yet to preserve the physical stability of the emulsion. It has been found as part of the present invention that the average particle size volume-weighted should preferably be in the range of from 5 µm to 500 µm, more preferably in the range of from 10 µm to 50 µm.

This particle size may be measured by using Particle Size Analyzer (e.g. Mastersizer®) and measuring d(5,3) or d(4,3), preferably d(4,3), average particle diameter, as described in Mastersizer manual.

Another essential ingredient of the inventive emulsions is in aqueous phase. The aqueous phase of the inventive emulsions preferably comprises at least 20% water. However, a particular advantage of the inventive emulsions is that they may incorporate a large of amount of water. The preferred emulsions contain at least 40% water, more preferably from 40% to 95% water, most preferably from 60% to 70% water. An aqueous phase may optionally contain other water soluble solvents or ingredients. Particularly preferred water soluble ingredient incorporated in a aqueous phase is a hydroxy acid as described in greater detail below. The total aqueous phase should be 50-98%, preferably it is at least 65%, most preferably at least 70%, by weight of the emulsion.

The inventive compositions preferably have a half-lifetime of at least 15 days at 50°C, preferably from 20 days to 45 days, most preferably from 35 to 45 days.

"Half-lifetime" is defined as the time it takes for retinol or short-chain ester thereof to degrade to half of its original concentration at a given temperature.

The preferred compositions according to the invention are essentially free of lower chain simple alcohol, such as methanol, ethanol, or propanol, to avoid the drying and irritating effect of such alcohols on the skin.

pH of the compositions usually is in the range of from 2.5 to 10. Preferred inventive compositions have a pH of from 6 to 9, most preferably from 6.5 to 7.5.

It should be understood that the inventive emulsions may be co-mixed with other emulsions, including multiple emulsions. Furthermore, the inventive emulsions may contain other oil droplets which may not contain a fluid oil or the retinoid of the invention. A composition is within the scope of the invention as long as it contains an oil-in-water emulsion, the oil phase of which contains from 0.1% to 50% of oil droplets described herein.

Optional Skin Benefit Materials and Cosmetic Adjuncts

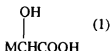
Various types of skin benefit ingredients may be present in cosmetic emulsions of the present invention. Although not limited to this category, general examples include anti-wrinkle compounds and sunscreens and tanning agents.

A particularly preferred optional ingredient is a hydroxyacid. One of the advantages of the inventive emulsions is that they can incorporate a high amount of the aqueous phase. Consequently, a high amount of water-soluble actives in general and hydroxyacids in particular can be co-present with a retinoid active.

The hydroxy acid can be chosen from α-hydroxy acids, β-hydroxyacids, other hydroxycarboxylic acids (e.g., dihydroxycarboxylic acid, hydroxydicarboxylic, hydroxytricarboxylic) and mixtures thereof or combination of their stereoisomers (DL, D or L).

The hydroxy acid can be chosen from α-hydroxy acids, β-hydroxyacids (e.g. salicylic acid), other hydroxycarboxylic acids (e.g., dihydroxycarboxylic acid, hydroxy-dicarboxylic, hydroxytricarboxylic) and mixtures thereof or combination of their stereoisomers (DL, D or L).

Preferably the hydroxy acid is chosen from α-hydroxy acids having the general structure (1)



where M is H or a saturated or an unsaturated, straight or branched hydrocarbon chain containing from 1 to 27 carbon atoms.

Even more preferably the hydroxy acid is chosen from glycolic acid, lactic acid, 2-hydroxyoctanoic acid, hydroxy-lauric acid and mixtures thereof. When stereo isomers exist, L-isomer is most preferred.

Preferably the amount of the hydroxy acid component present in the emulsion according to the invention is from 0.01 to 20%, more preferably from 0.05 to 12% and most preferably from 0.5 to 8%, by weight of the emulsion.

Sunscreens include those materials commonly employed to block ultraviolet light. Illustrative compounds are the derivatives of PABA, cinnamate and salicylate. For example, octyl methoxycinnamate and 2-hydroxy-4-methoxy benzophenone (also known as oxybenzone) can be used. Octyl methoxycinnamate and 2-hydroxy-4-methoxy benzophenone are commercially available under the trademarks, Parsol MCX and Benzophenone-3, respectively. The exact amount of sunscreen employed in the emulsions can vary depending upon the degree of protection desired from the sun's UV radiation.

Adjunct optional ingredients in the cosmetic compositions of the present invention are thickeners. A thickener will usually be present in amounts anywhere from 0.1 to 20% by weight, preferably from 0.5% to 10% by weight of the emulsion. Exemplary thickeners are cross-linked polyacrylate materials available under the trademark Carbopol from the B.F. Goodrich Company. Gums may be employed such as xanthan, carrageenan, gelatin, karaya, pectin and locust bean gum. Under certain circumstances the thickening function may be accomplished by a material also serving as a silicone or emollient. For instance, silicone gums with viscosity in excess of 10 centistokes and esters such as glycerol stearate have dual functionality.

Powders may be incorporated into the cosmetic composition of the invention. These powders include chalk, talc, Fullers earth, kaolin, starch, smectite clays, chemically modified magnesium aluminum silicate, organically modified montmorillonite clay, hydrated aluminum silicate, fumed silica, aluminum starch octenyl succinate and mixtures thereof.

Other adjunct minor components may also be incorporated into the cosmetic compositions. These ingredients may include coloring agents, opacifiers and perfumes. Amounts of these other adjunct minor materials may range anywhere from 0.001% up to 20% by weight of the emulsion.

Furthermore, it is important to ensure that other ingredients do not interfere with the location of the crystals, e.g. if a high HLB emulsifier is used, it may destroy the crystals.

Making the Composition

The preferred method of preparing the inventive compositions includes the following steps:

- (1) preparing an aqueous phase and heating to 75-80°C, while mixing;
- (2) preparing an oil phase, containing a fluid oil and barrier ingredient compounds, but not a retinoid, and heating to 75-80°C while mixing;
- (3) adding the oil phase to the aqueous phase, with both phases at 75-80°C;
- (4) mixing the mixture obtained in step (3) for at least 15 minutes at 75-80°C;
- (5) adding a retinoid after cooling the mixture to 50-55°C, while mixing;
- (6) filling in storage containers

If the final composition contains a hydroxyacid, it is preferably added separately, after step (4), at 50-60°C. Preferably, in step (3) the oil phase is added to the aqueous phase slowly

Use of the Composition

The composition according to the invention is intended primarily as a product for topical application to human skin, especially as an agent for conditioning and smoothening the skin, and preventing or reducing the appearance of dry, wrinkled or aged skin. In use, a small quantity of the composition, for example from 1 to 100ml, is applied to exposed areas of the skin, from a suitable container or applicator and, if necessary, it is then spread over and/or rubbed into the skin using the hand or fingers or a suitable device.

Product Form and Packaging

The inventive emulsions can be formulated as a lotion, a fluid cream, a cream, or a gel. The composition can be packaged in a suitable container to suit its viscosity and intended use by the consumer. For example, a lotion or fluid cream can be packaged in a bottle or a roll-ball applicator, or a capsule, or a propellant-driven aerosol device or a container fitted with a pump suitable for finger operation. When the composition is a cream, it can simply be stored in a non-deformable bottle or squeeze container, such as a tube or a lidded jar.

The invention accordingly also provides a closed container containing a cosmetically acceptable composition as herein defined.

The following specific examples further illustrate the invention.

Stability Evaluation:

A composition to be tested is prepared and packaged in a jar or in a high density polyethylene (HDPE) tube. The jar or the tube is sealed and placed for storage in an oven at 30°C, 41°C or 50°C. The stability study conducted at 50°C is an accelerated stability study. Half-lifetimes depend on temperature approximately in the ratio 1:6:9:18 for 50°C:30°C:25°C:20°C. For example, a half-lifetime of 40 days at 50°C corresponds to 8 months at 30°C, 1 year at 25°C (standard room temperature), and 2 years at 20°C. Furthermore, stability study was accelerated by storing samples in unfavorable conditions in the presence of an excess oxygen as described below. For optimum stability in commercial samples we recommend to place the system in an inert atmosphere of argon (preferred) or nitrogen. The absence of excess air will increase retinol stability by at least a factor of two. For stability studies done under aerated conditions, the tube or the jar is filled 1/3 with a composition and 2/3 head space and aerated at each time point. The composition is analyzed at regular time intervals until less than 10% of initial retinol is left unoxidized.

All stability studies in the Examples below were done under aerated conditions.

Our studies have shown that retinol oxidation in compositions evaluated for this invention follows a first order kinetic with respect to retinol concentration. Hence to determine the reaction half-lifetime one would plot the natural logarithm of the retinol concentration ($\ln C$) against the storage time (t) and get a straight line with a slope $-k$ where k is the rate of retinol oxidation in reciprocal unit of time. The half-life of retinol ($t_{1/2}$) in the system under study is then determined by the ratio $\ln 2/k$.

Analysis of Retinol by HPLC

All samples were analyzed for retinol content using high pressure liquid chromatography (hardware: Waters 600-MS system controller, Waters 717 autosampler, Waters 996 photodiode array detector, software: Millenium 2010). Column parameters used for retinol analysis were as follows:

Column	Nucleosil C18 5:μm (Sigma-Aldrich) 250mm x 4.6mm
Catalog #	Z226181
Mobile Phase	47% (v/v) Acetonitrile 45% (v/v) Methanol 8% (v/v) Methylene Chloride All HPLC Grade Solvents.
Injection volume	10 : 1
Flow Rate	1 ml/min
Run Time	10 minutes
Detector	UV/VISIBLE at 325 nm with Photodiode Array
Retention Time	ca. 5 minutes for retinol.

Standard Solutions Preparation

A standard curve was generated whenever samples are analyzed for retinol content. Retinol standard solutions were prepared by diluting serially the retinol blend in isopropanol to yield standard solutions with final concentrations of 0, 10, 20, 30, 40, and 50 ppm (w/w). Standard solutions were prepared on a weekly basis and were stored at -21°C.

Sample Preparation

Most samples were prepared by simple dilution in isopropanol so that final retinol concentrations was within the range of the standard curve, preferentially around 30ppm.

Emulsion samples such as thick creams containing gums are more difficult to prepare. In order to ensure the complete extraction of retinol from the emulsion, the sample was treated in the following manner: About 0.5 g of sample, measured precisely, was initially mixed with 6 to 7 grams of water and vortexed to form a slurry. Approximately 10 grams of isopropanol was then added to the slurry followed by a second vortexing period. The sample was then brought to final weight with isopropanol. The sample was subsequently filtered using a disposable syringe fitted with a 0.2 µm disposable filter.

All samples were prepared in triplicate or quintuplicate on a w/w basis using an analytical balance.

Analysis of Retinyl Acetate by HPLC

Use the same method and same mobile phase as with retinol. Retinyl acetate elutes about 30 seconds after retinol.

EXAMPLE 1

Compositions 1, 2, and 3 (all within the scope of the invention) were prepared.

PHASE	CHEMICAL/CTFA NAME	TRADE NAME	COMP. 1 (WT.%)	COMP. 2 (WT.%)	COMP.3 (WT.%)
A	WATER, DI		44.0	44.0	44.0
A	DISODIUM EDTA	SEQUESTERE NE Na2	0.05	0.05	0.05
A	MAGNESIUM ALUMINUM SILICATE	VEEGUM ULTRA	0.6	0.6	0.6
A	METHYL PARABEN	METHYL PARABEN	0.15	0.15	0.15
A	SIMETHICONE	ANTIFOAM EMULSION	0.01	0.01	0.01
A	BUTYLENE GLYCOL - 1,3	BUTYLENE GLYCOL - 1,3	3.0	3.0	3.0
A	HYDROXYETHYLE CELLULOSE	NATROSOL 250 HHR	0.5	0.5	0.5
A	GLYCERIN USP	GLYCERIN USP	2.0	2.0	2.0
A	XANTHAN GUM	KELTROL M	0.2	0.2	0.2
A	TRIETHANOLAMINE 99%	TEA 99%	1.2	1.2	1.2
B	STEARIC ACID ¹	PRISTERENE 4911	3.0	3.0	3.0
B	GLYCERYL HYDROXYSTEARATE ¹	NATURECHEM GMHS	1.5	1.5	1.5
B	STEARYL ALCOHOL ¹	LANETTE 18DEO	1.5	1.5	1.5
B	CHOLESTEROL NF ¹	CHOLESTROL NF	0.5	0.5	0.5

¹ Barrier ingredients: glyceryl hydroxystearate is a crystal-sizing compound, the rest are crystal-forming.

(continued)

PHASE	CHEMICAL/CTFA NAME	TRADE NAME	COMP. 1 (WT.%)	COMP. 2 (WT.%)	COMP.3 (WT.%)
5	B	SORBITAN STEARATE	1.0	1.0	1.0
	B	PEG-100 STEARATE	2.0	2.0	2.0
10	B	ISOSTEARYL PALMITATE ²	6.0	6.0	6.0
	B	C12-C15 ALCOHOLS OCTANOATE ²	3.0	3.0	3.0
	B	DIMETHICONE ²	1.0	1.0	1.0
15	B	TOCOPHERYL ACETATE	0.1	0.1	0.1
	B	BUTYLATED HYDROXYTOLUENE	0.05	0.05	0.05
20	B	PROPYLPARABEN NF	0.1	0.1	0.1
	C	WATER, DI	3.0	3.0	3.0
25	D	L-LACTIC ACID (88%)	---	---	9.1
	D	GLYCOLIC ACID 70%	11.4	---	---
	D	AMMONIUM HYDROXIDE 29%	2.5	---	2.5
30	D	WATER, DI	99.51	99.51	99.51
	E	RETINOL (51.3%) ³	0.29	0.29	0.29
	F	ALPHA-BISABOLOL	0.2	0.2	0.2
35		pH	3.6	7.0	3.9

² Fluid oil³ A blend containing: retinol - 51.3%, BHA - 0.6%, BHT - 3.1% and Tween 20 - 45%.
(This blend was used in all the Examples herein)

The following procedure was employed to make the compositions:

1. Heat water phase (A) to 75-80°C while mixing in overhead mixer.
2. Heat oil phase (B) to 75-80°C while mixing
3. Slowly add oil phase (B) to water phase (A) with both phases at 75-80°C
4. Use water from (C) heated to 75-80°C to flush remainder of oil phase
5. Mix for at least 15 min. at 75-80°C
6. Begin cooling
7. Prepare phase (D) at room temperature and add to (ABC) at 50-60°C
8. Add retinol blend (E) to batch at 50°C-55°C while mixing
9. Mix while cooling to 40°C

10. Add (F) at 40°C while mixing

11. Stop mixing and fill in storage containers

OBSERVATIONS:

Compositions 1, 2, and 3 essentially had similar characteristics when observed under a light microscope: spherical oil droplets about 50 microns in diameter, surrounded by a crystalline barrier layer as determined by the existence of a bright birefringent circle at the perimeter of each droplet when observed under cross-polar. This was confirmed by the fact that the bulk aqueous phase was essentially free of individual crystals. Using the Microscopic Crystal Sizing Test, crystals were found to be regular shaped and about 8 microns in diameter.

COMPARATIVE EXAMPLE 2

Comparative compositions A, B, C, D, E, F and G (all outside the scope of the invention) were prepared:

(WT%)							
INGREDIENT	A	B	C	D	E	F	G
RETINOL BLEND	0.29	0.29	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
LIGHT MINERAL OIL	99.71	---	---	---	---	---	99.01
DISODIUM EDTA	---	0.1	---	---	---	---	---
WATER	---	99.61	---	---	---	---	---
TWEEN 20	---	---	99.01	---	---	---	---
BUTYLENE GLYCOL	---	---	---	99.01	---	---	---
GLYCERINE	---	---	---	---	99.01	---	---
DECYL ALCOHOL	---	---	---	---	---	99.01	---

Retinol blend was either totally soluble or readily dispersible in A through G.

Compositions A through G did not contain barrier ingredients.

The storage stability of compositions 1-3 (Example 1) and comparative compositions A through G was measured according to the procedure described above (aerated test was employed). The results that were obtained are summarized in Tables 1, 1A, and 1B.

TABLE 1

STORAGE STABILITY						
TIME (DAYS)	RETINOL CONCENTRATION (% OF INITIAL)					
	COMPOSITION 1		COMPOSITION 2		COMPOSITION 3	
	30°C	50°C	30E*	50°C	30°C	50°C
0	100	100	100	100	100	100
9	96	54	94	89	89	45
16		45	96	82	96	38
22	94	35	97	71	96	24
31	89	22	95	60	92	20
63	75	---	86	32	81	---
84	65	---	80	---	72	---
126	50	1	71	11	60	1

TABLE 1 (continued)

STORAGE STABILITY						
	RETINOL CONCENTRATION (% OF INITIAL)					
	COMPOSITION 1		COMPOSITION 2		COMPOSITION 3	
TIME (DAYS)	30°C	50°C	30E*	50°C	30°C	50°C
196	33	---	60	0	39	---
Half-life (Days)	120	20	260	39	149	20

TABLE 1A

STORAGE STABILITY						
TIME (DAYS)	RETINOL CONCENTRATION (% OF INITIAL)					
	COMP. A			COMP. B		
	30°C	43°C	50°C	30°C	43°C	50°C
0	100	100	100	100	100	100
8	101	98	88		55	10
10				81	18	4
15	94	85	74	61	10	1
21	95	84	70	46	6	0.9
29	96	81	62	46		
42	89	71	48	28		
64	89	62	37	16		
120	80	35	8			
168	67			0		
238	57	15				
Half-life (Days)	297	86	34	24	5	2

TABLE 1B

STORAGE STABILITY					
Time (hours)	Retinol Concentration (% of Initial) Upon Storage at 90°C				
	Comp. C	Comp. D	Comp. E	Comp. F	Comp. G
0	100	100	100	100	100
5	64	78	55	63	89
22		4	37	29	69
29	30		23		67
48	35	3	16	19	63
72	21	3	6	11	49
Half-Life (hours)	36	14	19	25	77

Observations:

Storage stability measurements of compositions A and B (Table 1A) show that retinol is much more stable in an

oil environment (composition A) than in a water environment (composition B): 11/2 for A is 34 days at 50°C (297 days at 30°C) vs. 2 days at 50°C (24 days at 30°C) for B. Unexpectedly, compositions 1 through 3 exhibited a retinol stability similar to that of retinol in mineral oil (composition A): 11/2 for 1, 2, and 3 are 20, 39, and 20 days at 50°C, respectively, and 120, 260, 149 days at 30°C, respectively. The retinol stability of compositions 1 through 3 is remarkable considering the fact that these systems contain 80% w/w continuous aqueous phase. Retinol is stabilized because it is kept in a discrete oil microenvironment within the emulsion by the presence of the interfacial crystalline barrier of the invention.

Compositions C through G show that retinol is more stable in a polar environment such as Tween 20, butylene glycol, glycerin, or decyl alcohol (11/2 is 36 hours, 14 hours, 19 hours, and 25 hours at 90°C respectively) than in a non-polar environment such as mineral oil (11/2 is 77 hours at 90°C). Since the more polar the environment, the less stable the retinoids we can understand why retinol or short chain retinol esters are less stable than long chain esters such as retinyl palmitate in aqueous emulsion systems. Retinol or short chain retinol esters are more polar than long chain esters such as retinyl palmitate, being more polar they will have the tendency to partition more favorably into polar solvents such as water than long chain esters. The more they partition away from the oil and into polar solvent the more unstable they are explaining why retinyl palmitate is generally more stable than retinol or retinyl acetate in emulsion systems (cf. B. Idson, C&T, Vol 108, p B6: "vitamin A palmitate is the most stable of available vitamin A esters", Roche: "retinol is more sensitive than fatty acid esters of vitamin A").

COMPARATIVE EXAMPLE 3

Compositions G1 and H (both outside the scope of the invention) were prepared. Both compositions contained retinol capsules, i.e. retinol in petroleum jelly dispersed in a hardened polyacrylic/carrageenan gel forming a capsule which was then further dispersed (cold) in a final composition (G1 or H). The resulting compositions were outside the scope of the invention.

Composition of retinol capsules:		
A	snow petrolatum	17.1%
A	retinol blend	3.1%
B	Aculyn 33 solution (4% neutralized to pH 7)	45.3%
B	Gelcarin 6P-911 (kappa carrageenan)	34.5%

Capsules preparation:

Mix retinol and snow petrolatum at 40-45°C to form phase A. Heat to 60-70°C an Aculyn 33 (polyacrylic acid) solution previously neutralized to pH 7 and add the carrageenan. Add B to A and emulsify for 4 minutes at 650 rpm using low shear homogenization (e.g., Denver flotation instrument). Make capsules by pouring the emulsion drop by drop in a hardening bath made of 10% KCL and 0.5% triton X-100. The capsules are then dried on a filter paper, weighed and added cold by gentle hand-stirring to a concentrate emulsion of the invention. The other components listed in

Table 2 were added cold by gentle stirring. The retinol content in both compositions G1 and H was measured to be 0.1% at the start of the storage period.

TABLE 2

COMPOSITION		
INGREDIENT	PERCENT	PERCENT
	G1	H
Emulsion Base* Concentrate	74.96	69.54
Glycolic Acid 70%	11.43	11.43
HCA	0.1	---
NH ₄ OH (29%)	2.5	8.7
HCE	---	0.1
Retinol Capsules	10	10

* Same composition as composition 1 in Example 1, except that phases D and E were not included.

TABLE 2 (continued)

INGREDIENT	COMPOSITION	
	PERCENT	PERCENT
	G1	H
Alpha Bisabolol	0.2	0.2
Fragrance	0.03	0.03
Water	<----- to 100 ----->	
pH	3.5	7.0

Although compositions G1 and H contained the barrier ingredients as composition 1 in Example 1, those ingredients did not serve as a barrier layer around retinol, because retinol capsules were postadded to composition 1, to produce compositions G1 and H. Both compositions G1 and H contained retinol solubilized in a fluid oil phase, but this oil phase was not surrounded by a combination of barrier ingredients forming a crystalline barrier layer according to the invention. Fluorescence micrographs showed that retinol was localized within the petrolatum phase of the capsule. Light microscopy did not show the presence of a uniform interfacial barrier but showed the presence of randomly dispersed crystals within the petrolatum.

The storage stability of compositions G1 and H was measured according to the procedure described above (aerated test was employed). The results that were obtained are summarized in Table 3.

TABLE 3

STORAGE STABILITY RETINOL CONCENTRATION (% OF INITIAL)				
TIME (DAYS)	COMPOSITION G1		COMPOSITION H	
	30°C	50°C	30°C	50°C
0	100	100	100	100
4	---	83	---	74
7	---	56	---	65
14	97	23	80	43
21	---	10	---	28
28	68	5	70	20
52	48	---	64	---
112	21	---	49	---
Half-life (Days)	48	6	120	12

The storage stability results in Table 3 were compared to the storage stability of compositions 1 and 2 in Table 1. By contrast with compositions G1 and H, compositions 1 and 2 contained barrier ingredients around retinol droplets.

In the absence of the barrier ingredients of the invention around retinol droplets, the half-life decreased from 20 days for composition 1 to 6 days for composition G1 at 50°C; and from 39 days for composition 2 to 12 days for composition H. This is evidence of the crucial role of the presence of barrier ingredients around retinol droplets in stabilizing retinoids in compositions of the invention.

This example also demonstrates the benefits of employing the inventive process in manufacturing the inventive compositions.

COMPARATIVE EXAMPLE 4

Composition K was prepared (outside the scope of the invention). The composition contained a crystal-sizing compound in the barrier ingredient, but no crystal-forming compound. Composition K was identical to composition 1 (pH=3.5) except that crystal-forming compounds, i.e. stearic acid and stearyl alcohol were absent from composition K.

The storage stability of composition K was measured according to the procedure described above (aerated test was employed). The results that were obtained are summarized in Table 4.

TABLE 4

TIME (DAYS)	STORAGE STABILITY	
	RETINOL CONCENTRATION (% OF INITIAL)	
	30°C	50°C
0	100	100
7	N.D.	30
14	73	10
21	---	4
28	54	N.D.
Half-life (Days)	31	4

The storage stability results in Table 4 were compared to the storage stability of compositions 1 and 2 (Table 1). In the absence of the crystal-forming compound of the invention, the half-life decreased from 20 days (composition 1) to 4 days (composition K) at 50°C. This is evidence of the crucial role of the crystal-forming compound in stabilizing retinoids in compositions of the invention. Microscopic observation of composition K revealed the presence of very small crystals, less than 1 micron in diameter (outside the range recited by the present claims).

COMPARATIVE EXAMPLE 5

Composition L was prepared (outside the scope of the invention). The composition contained a crystal-forming compound in the barrier ingredient, but no crystal-sizing compound.

First, retinol concentrate was prepared by adding B to A at 73°C while mixing at 500 rpm for 15 minutes at 45-55°C. Then the concentrate was added at 35-40°C to composition 1, except that phases D and E were absent, to yield a retinol concentration of about 0.1%. Alpha hydroxyacids were added to yield a pH = 3.6.

Retinol concentrate:		
A	water DI	59.25%
A	Keltrol 1000	0.5%
A	TEA (99%)	0.25%
B	behenic acid	12%
B	ISP	20%
B	retinol blend	8%

composition L:	
modified composition 1	74.96%
water DI	5%
glycolic acid (70%)	11.4%
ammonium hydroxide (29%)	2.5%
hydroxycaprylic acid	0.1%
retinol concentrate	3.3%
water DI	2.51%
bisabolol	0.2%
fragrance	0.03%

Storage stability of composition L was measured. The results that were obtained are summarized in Table 5.

TABLE 5

TIME (DAYS)	STORAGE STABILITY	
	RETINOL CONCENTRATION (% OF INITIAL)	
	30°C	50°C
0	100	100
7	---	28
14	79	28
21	66	11
35	62	4
42	55	---
59	43	---
71	39	---
T 1/2 (DAYS)	53	8

In the absence of the crystal sizing compound, the half-life decreased from 20 days (composition 1) to 8 days (composition L) at 50°C, respectively. This is evidence of the crucial role of the crystal sizing components in stabilizing retinoids in compound of the invention.

The lack of crystal sizing compound manifested itself by the presence of large irregularly-sized crystals (about 60 microns in diameter) when observed under the microscope.

COMPARATIVE EXAMPLE 6

Compositions M and N were prepared (outside the scope of the invention). The compositions contained a fluid oil incompatible with retinol (a high molecular weight silicone oil).

First, a concentrate retinol dispersion in the incompatible oil (high molecular weight silicone oil from Dow) was prepared. Then the concentrate was added at 50-55°C to composition 1 except that phases D and E were absent to yield a retinol concentration of about 0.05%.

Retinol Concentrate Dispersion:	
Dow 200 10,000 cst fluid	79.4%
cab-o-sil TS 720 (silica)	9%
retinol blend (Roche)	11.6%

Composition M:	
modified composition 1	74.96%
water DI	6.8%
retinol concentrate dispersion	8%
bisabolol	0.2%
fragrance	0.03%
pH	7.4%

Composition N:	
modified composition 1	74.96%
water DI	2.81%
glycolic acid (70%)	11.4%
ammonium hydroxide (29%)	2.5%

(continued)

Composition N:	
hydroxycaprylic acid	0.1%
retinol concentrate dispersion	8%
bisabolol	0.2%
fragrance	0.03%
pH	3.7

Storage stability of compositions M and N was measured. The results that were obtained are summarized in Table 6.

TABLE 6

STORAGE STABILITY				
RETINOL CONCENTRATION (% OF INITIAL)				
TIME (DAYS)	M		N	
	30°C	50°C	30°C	50°C
0	100	100	100	100
7	---	58	---	25
17	55	30	23	6
24	---	18	---	---
29	50	20	17	---
36	---	13	---	---
42	43	---	11	---
55	28	5	---	---
T 1/2 (DAYS)	13	4	33	13

In the absence of a retinoid compatible oil of the invention, the half-life decreased from 20 days (composition 1) to 4 days (composition N) at 50°C and from 39 days (Composition 2) to 13 days (Composition M). Retinoids were kept from diffusing into the oil phase of modified composition 1 by using silica to trap the retinoids into the silicone droplets where they were insoluble as evidenced by observation under light microscope (retinol dispersed as distinct droplets in high molecular weight silicone but did not solubilize). This is evidence of the crucial role of the fluid oil in stabilizing retinoids in compositions of the invention.

EXAMPLE 7**OBJECTIVE**

The objective of this study was to evaluate the efficacy of the following formulations:

1. 8% L-Lactic vs 8% L-Lactic/0.174% Retinyl Acetate (both in emulsion base)
2. 8% L-Lactic vs 8% L-Lactic/0.25% Retinyl Palmitate (both in emulsion base)
3. 8% L-Lactic/0.075% Retinol vs 8% L-Lactic/0.09% Retinyl Acetate (both in emulsion base)

Treatment group 1 contained 16 female subjects (aged 45 or older) whereas groups 2 and 3 contained 17 subjects each.

These formulations are not within the scope of the invention: the study was conducted merely to establish a relative efficacy of retinol vs. retinyl acetate vs. retinyl palmitate, not to evaluate the stability.

EMULSION BASE		
CHEMICAL/CFTA NAME	TRADE NAME	LEVEL %
Triethanolamine	TEA 99%	5.0
Butylene glycol	Butylene glycol	3.0
Xanthan gum	Keltrol 1000	1.0
Disodium EDTA	Hampene Na2	0.1
Methyl- and propyl- paraben, and diazolidinyl urea, and propylene glycol	Germaben IIE	1.0
BHA	Embanox BHA	0.005
BHT	Nipnox BHT	0.005
Octylmethoxycinnamate	Neoheliopan AV	3.0
Caprylic/capric triglyceride	Miglyol 812	3.6
Polysorbate 20	Tween 20	0.4
0.5% D&C yellow		0.4
DI water		to 100%

Within each treatment group, test products were left/right randomized. Subjects self administered the test products at home, twice daily (morning and evening) for twelve weeks. The test was conducted double-blind. Fifty female subjects with moderate crepiness (wrinkled appearance) on the lower arm participated. Subjects continued their normal cleansing routine, but were instructed that they must not apply any moisturizing products to their forearms and hands for one week prior to the baseline visit (Week 0). At baseline, Weeks 2, 4, 8 and 12, a visual evaluation (evaluation included assessment of a crepe-like condition and overall appearance) was conducted. Whenever possible, the evaluations were conducted in the same location under consistent lighting. All products were weighed at each visit to determine usage compliance.

Assessment: Clinical Evaluation

The following parameters were evaluated by a trained assessor.

Outer Forearms:

crepe-like/crinkled skin - loose/surface saggy/lined/wrinkled skin (an improvement indicates firmer, less lined/wrinkled)

overall appearance (photodamage) - a global assessment of the condition of the area with respect to texture and overall surface features (an improvement indicates better overall skin condition)

0 to 9 point evaluation scale of crepe-like/crinkled skin was used:

MILD 1 - 3

Small, circular fine lines

May not be real obvious at first glance; see more with twisting of the skin
Less than 25% of the lower outer forearm/back of hand

MODERATE 4 - 6

Obvious lined pattern, circular lines with "puffy" look More than 25% coverage but not entire outer lower arm/back of hand

SEVERE 7 - 9

Up to 100% coverage of the outer lower forearm/back of hand Very obvious, well demarcated
Long "puffy" (depth) longitudinal lines

Mid-category grades were assigned for responses not warranting a full category increase.

Neither the assessor nor the study subject were aware of the identity of the formulations tested.

STATISTICAL ANALYSIS

Raw data was analyzed using a SAS-based macro computer program %WSIGNRANK, which performs the Wilcoxon Signed-Rank, Pratt version.

Statistical analyses were performed separately for each matched-pair product comparison, test site (outer forearm, back of hand), evaluation time point and attribute measure. A paired comparison statistical analyses were performed for each treatment group. The differences were judged to be statistically significant at $p > 95\%$.

Clinical assessment of differences between treatment comparisons is summarized in Tables 7A-7C below.

TABLE 7A

8% L-lactic acid (8LL) vs 8% L-Lactic acid + 0.174% Retinyl Acetate (RA)				
Positive crepe scale differences favor RA				
			9-point Crepe scale	
week		8LL	RA	Difference
	0	4.28	4.28	0
	2	4.27	4.23	0.04
	4	4.43	4.40	0.03
	8	4.17	3.93	0.24*
	12	3.90	3.77	0.13

* statistically significant

TABLE 7B

8% L-lactic acid (8LL) vs 8% L-lactic acid + 0.25% Retinyl Palmitate (8LLRP)			
Positive crepe scale differences favor 8LLRP			
		9-point Crepe scale	
week	8LL	8LLRP	Difference
0	4.41	4.41	0
2	4.32	4.35	-0.03
4	4.50	4.41	0.09
8	4.26	4.23	0.03
12	4.03	4.06	-0.03

TABLE 7C

8% L-lactic acid + 0.075% Retinol (8LLR) vs 8% L-lactic acid + 0.09% Retinyl Acetate (8LLRA)			
Positive crepe scale differences favor 8LLRA			
		9-point Crepe scale	
week	8LLR	8LLRA	Difference
0	4.74	4.74	0
2	4.69	4.72	-0.03
4	4.56	4.68	-0.12
8	4.29	4.24	0.05
12	3.87	4.23	-0.36*

* statistically significant

Results

A composition containing 8% L-lactic acid and 0.25% retinyl palmitate did not yield significantly more improvement to crepe-like arm skin than 8% L-lactic acid in the same base formulation. In contrast, the same base formulation containing 8% L-lactic acid and 0.17% retinyl acetate yielded significantly more clinically determined improvement to crepe-like skin by both clinician rating and forced choice (the latter results not shown here) over 8% L-lactic acid in the same base formulation ($p > 95\%$ at week 8). Moreover, the same base formulation containing 8% L-lactic acid and 0.075% retinol yielded significantly more clinically determined improvement to crepe-like skin by both clinician rating and forced choice over 8% L-lactic acid and 0.09% retinyl acetate in the same base formulation ($p > 95\%$ at week 12).

In conclusion, retinyl palmitate did not increase the anti-aging efficacy of a hydroxy acid formulation while retinyl acetate did. The efficacy was further improved when retinol was used instead of retinyl acetate making retinol the most preferred retinoid to be used in the present invention.

EXAMPLE 8

The following additional compositions within the scope of the invention were prepared. They were prepared by the inventive method. They are suitable for cosmetic use. In particular, the compositions are suitable for application to wrinkled, lined, rough, dry, flaky, aged and/or UV-damaged skin to improve the appearance and the feel thereof as well as for application to healthy skin to prevent or retard deterioration thereof.

		COMPOSITION		
		8A	8B	8C
	Ingredient	Chemical/CTFA Name	wt/wt%	wt/wt%
	Water DI	Same	47.10	47.28
	Disodium EDTA	Same	0.05	0.05
	Veegum Ultra	Magnesium Aluminium Silicate	0.60	0.60
	Methyl Paraben	Same	0.15	0.15
	Aloe Vera Powder	Aloe Vera Gel	0.10	0.10
	Triethanolamine (99%)	Same	1.20	1.20
	Antifoam	Simethicone	0.01	0.01
	Glycerin	Same	2.00	2.00
	Butylene Glycol	Same	3.00	3.00
	Keltrol CG 1000	Xanthan Gum	0.20	0.20
	Natrosol 250HHR	Hydroxyethylcellulose	0.30	0.30
	Water DI Flush	Same	1.00	1.00
	Patonic SSL	Sodium Stearyl Lactylate		0.50
	Naturchem GMHS	Glyceryl Hydroxystearate	1.50	1.50
	Lanette 18 DEO	Stearyl Alcohol	1.50	1.50
	Parsol MCX	Octyl Methoxycinnamate Ethylhexyl P-Methoxycinnamate	7.50	7.50
	Uvinol M-40	Benzophenone-3 Oxybenzone	2.50	2.50
	Finsolv TN	C12-15 Alkyl Benzoate	3.00	3.00
	Protachem ISP Hetester	Isostearyl Palmitate		6.00
	FAO/Fine	C12-15 Alkyl Octonate		3.00
	Silicone Fluid 50	Dimethicone		1.00
	Cholesterol	Same	0.50	0.50
	Ariacel 60	Sorbitan Stearate	1.00	1.00
	BHT	Butylated Hydroxytoluene	0.05	0.05
	Vitamin E	Acetate Tocopheryl Acetate	0.10	0.10
	Myrij 59	PEG-100 Stearate	2.00	2.00
	Pristerene 4911	Stearic Acid	3.00	3.00
	Propylparaben	Same	0.10	0.10

(continued)

		COMPOSITION		
		8A	8B	8C
	Ingredient	Chemical/CTFA Name	wt/wt%	wt/wt%
	Silicone Fluid 10	Dimethicone	2.00	2.00
	Linoleamide MEA	Same	1.00	1.00
	Water DI Flush	Same	1.50	1.50
	Water DI	Same	8.00	8.00
	Hydroxycaproic Acid	Same		0.10
	Glycolic Acid 70%	Same	5.70	5.70
	Ammonia, Aqua 28%	Ammonium Hydroxide	1.30	1.30
	Water DI Flush	Same	1.50	1.50
	Vitamin A Palmitate	Retinyl Palmitate	0.10	0.10
	Bisabolol	Same	0.20	0.20
	Fragrance	Same	0.03	0.03
	Retinol 50%	Vitamin A Alcohol	0.20	0.20
	Retinyl Acetate	Vitamin A Acetate	0.01	0.01
	Total	Total	100.00	100.00

Claims

1. A stable oil-in-water emulsion for a skin conditioning composition, the emulsion comprising:

(a) an oil phase comprising from 0.1% to 50%, by weight of the emulsion, of oil droplets comprising a fluid oil and from 0.001% to 10% by weight of the emulsion of a retinoid selected from the group consisting of retinol, retinyl acetate, and retinyl propionate, and mixtures thereof, wherein the retinoid is solubilized in the oil;

(b) from 50% to 98% of an aqueous phase; and

(c) from 1% to 20% by weight of the emulsion of a barrier ingredient which comprises a crystal-forming compound and a crystal-sizing compound, wherein the barrier ingredient provides a crystalline barrier layer between the oil droplets and the aqueous phase,

wherein the average size of the crystals in the barrier layer, as determined by a Microscopic Crystal Sizing Test, is in the range of from 1 μ m to 50 μ m;

and wherein the size ratio of oil droplets to crystals in the barrier layer is in the range of from 5:1 to 100:1;

and wherein the melting point of a mixture of the fluid oil and the barrier ingredient is in the range of from 40°C to 100°C.

2. The emulsion of claim 1, wherein the crystal-forming compound is selected from the group consisting of C₁₂-C₂₂ fatty acids, mixtures of C₁₂-C₂₂ fatty acids with their soaps, C₁₂-C₂₂ fatty alcohols, ethoxylated derivatives of C₁₂-C₂₂ fatty acids and C₁₂-C₂₂ fatty alcohols and mixtures thereof.
3. The emulsion of claims 1 or 2, wherein the crystal-sizing compound is selected from the group consisting of hydroxylated fatty acids, hydroxylated fatty alcohols, and ethoxylated derivatives thereof, and mixtures thereof.
4. The emulsion according to any one of claims 1-3, wherein the fluid oil is selected from the group consisting of isostearyl palmitate, tridecyl salicylate, C₁₂₋₁₅ octanoate, isopropyl stearate, isopropyl myristate and isopropyl palmitate and mixtures thereof.
5. The emulsion according to any one of claims 1-4, wherein the retinoid is selected from the group consisting of

retinol and retinyl acetate.

6. The emulsion according to any one of claims 1-5, wherein the emulsion contains at least 40% water.
- 5 7. The emulsion according to any one of claims 1-6, wherein the aqueous phase of the composition comprises a hydroxy acid.
8. The emulsion according to any one of claims 1-7 wherein the half-lifetime of the composition at 50°C is at least 15 days.
- 10 9. A method of making a stable oil in water emulsion according to any one of claims 1-8, the method comprising:
 - (1) preparing an aqueous phase and heating it to a temperature in the range of from 75°C to 80°C, while mixing;
 - 15 (2) preparing a mixture containing a fluid oil and barrier ingredient compounds and heating the mixture to a temperature in the range of from 75°C to 80°C while mixing;
 - (3) adding the mixture of step (2) to the aqueous phase;
 - 20 (4) mixing the mixture obtained in step (3) for at least 15 minutes at a temperature in the range of from 75°C to 80°C;
 - (5) adding a retinoid after cooling the mixture obtained in step (4) to a temperature in the range of from 50°C to 55°C, while mixing;
 - 25 (6) filling in storage containers.
10. The method of claim 9, further comprising adding a hydroxy acid, after step 4, at a temperature in the range of from 50°C to 60°C.



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶: D21H 19/18, 21/22, A61K 7/48	A1	(11) International Publication Number: WO 96/24723 (43) International Publication Date: 15 August 1996 (15.08.96)
(21) International Application Number: PCT/US96/01297 (22) International Filing Date: 2 February 1996 (02.02.96) (30) Priority Data: 08/384,170 6 February 1995 (06.02.95) US (71) Applicant: KIMBERLY-CLARK CORPORATION [US/US]; 401 North Lake Street, Neenah, WI 54956 (US). (72) Inventors: KRZYSIK, Duane, Gerard; 1112 East Melrose Avenue, Appleton, WI 54911 (US). GARVEY, Lee, Patrick; 113 Florida Avenue, Little Chute, WI 54140 (US). HENDERSON, Cynthia, Watts; 411 Lowell Place, Neenah, WI 54956 (US). TUCK, Michael, Chauncey; 808 West Lorain Street, Appleton, WI 54914 (US). (74) Agents: CROFT, Gregory, E., et al.; Kimberly-Clark Corpora- tion, 401 North Lake Street, Neenah, WI 54956 (US).		(81) Designated States: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, ARIPO patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published <i>With international search report.</i> <i>Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>
(54) Title: SOFT TREATED TISSUE (57) Abstract <p>A soft tissue product is disclosed having uniformly distributed surface deposits of a solidified composition having a melting point of from about 30 °C to about 70 °C. The solidified composition is applied to the outer surfaces of the tissue product in melted form, preferably by rotagravage printing. The solidified composition contains an oil, a wax, and preferably a fatty alcohol.</p>		

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AM	Armenia	GB	United Kingdom	MW	Malawi
AT	Austria	GE	Georgia	MX	Mexico
AU	Australia	GN	Guinea	NE	Niger
BB	Barbados	GR	Greece	NL	Netherlands
BE	Belgium	HU	Hungary	NO	Norway
BF	Burkina Faso	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BG	Bulgaria	IT	Italy	PL	Poland
BJ	Benin	JP	Japan	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Romania
BY	Belarus	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CA	Canada	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapore
CH	Switzerland	LI	Liechtenstein	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LR	Liberia	SN	Senegal
CN	China	LT	Lithuania	SZ	Swaziland
CS	Czechoslovakia	LU	Luxembourg	TD	Chad
CZ	Czech Republic	LV	Latvia	TG	Togo
DE	Germany	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DK	Denmark	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
EE	Estonia	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	UG	Uganda
FI	Finland	MN	Mongolia	US	United States of America
FR	France	MR	Mauritania	UZ	Uzbekistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

SOFT TREATED TISSUE

Background of the Invention

Absorbent tissue products such as facial tissue and bath tissue have
5 been used to absorb body fluids and leave the skin dry. Absorbent
tissues, in addition to absorbing fluids, however, have also abraded the
skin. In particular, during frequent nose-blowing, the skin can become
so abraded as to appear red and be sore to the touch. To reduce skin
abrasion, tissue additive formulations can be applied to the tissue such
10 that, in use, the additive formulation either provides lubricity causing
the tissue to glide across the surface of the skin, or leaves the tissue
and is deposited on the skin.

To date, these formulations have been liquids or semi solids at room
temperature to enable them to be easily deposited onto the tissue. A
15 high amount of these liquids is required to be deposited on the tissue to
deliver the benefit of reduced skin irritation and redness because these
liquids absorb into the tissue, leaving less on the surface to provide
the benefit.

Thus, there is a need for a formulation that can be applied to a
20 tissue which will remain readily available for transfer to the user's
skin to reduce skin irritation and redness in an efficient cost-effective
manner.

Summary of the Invention

25 It has now been discovered that a superior soft tissue product can
be made by applying, on the surface(s) of the tissue, large numbers of
individual deposits of a melted moisturizing/protective composition
comprising a wax and an oil, and thereafter resolidifying the composition
to form a distribution, preferably a uniform distribution, of solid
30 deposits on the surface(s) of the tissue. Because the composition is a
solid at room temperature and rapidly solidifies after deposition, it has
less tendency to penetrate and migrate into the sheet. Compared to
tissues treated with liquid formulations, this leaves a greater

percentage of the added composition on the surface of the tissue where it can contact and transfer to the user's skin to provide a benefit. Furthermore, a lower add-on amount can be used to deliver the same benefit at lower cost because of the efficient placement of the composition substantially at the surface of the product.

Hence, in one aspect the invention resides in a tissue product having one or more plies, wherein one or both of the outer surfaces of the product have uniformly distributed solidified deposits of a composition comprising from about 30 to about 90 weight percent oil, and from about 10 to about 40 weight percent wax, preferably also containing from about 5 to about 40 weight percent fatty alcohol, said composition having a melting point of from about 30°C. to about 70°C., more specifically from about 40°C. to about 60°C. For purposes herein, "melting point" is the temperature at which the majority of the melting occurs, it being recognized that melting actually occurs over a range of temperatures.

In another aspect, the invention resides in a method of making a soft tissue product comprising: (a) heating a composition comprising an oil, wax, and preferably a fatty alcohol, to a temperature above the melting point of the composition, causing the composition to melt, said composition having a melting point of from about 30°C. to about 70°C.; (b) uniformly applying the melted composition to one or both surfaces of a tissue web in spaced-apart deposits; and (c) resolidifying the deposits of the melted composition. Resolidification of the deposits can occur almost instantaneously, without the need for external cooling means such as chill rolls, if the composition is heated to a temperature only slightly above or at the melting point of the composition. However, external cooling means such as chill rolls, either before or after the application of the melt, can be used if desired to accelerate resolidification. Such instantaneous resolidification tends to impede penetration of the composition into the tissue and retain it on the surface of the tissue, which is advantageous. For example, the temperature of the melted composition can advantageously be above the melting point about 10°C. or less, more specifically about 5°C. or less, and still more specifically about 2°C. or less. As the temperature of the melted composition approaches the melting point, the viscosity of the melted composition generally increases, which further enhances the tendency of the melted composition to be retained on the surface.

The amount of oil in the composition can be from about 30 to about 90 weight percent, more specifically from about 40 to about 70 weight percent, and still more specifically from about 45 to about 60 weight percent. Suitable oils include, but are not limited to, the following
5 classes of oils: petroleum or mineral oils, such as mineral oil and petrolatum; animal oils, such as mink oil and lanolin oil; plant oils, such as aloe extract, sunflower oil and avocado oil; and silicone oils, such as dimethicone and alkyl methyl silicones.

The amount of wax in the composition can be from about 10 to about 40 weight percent, more specifically from about 10 to about 30 weight percent, and still more specifically from about 15 to about 25 weight percent. Suitable waxes include, but are not limited to the following
10 classes: natural waxes, such as beeswax and carnauba wax; petroleum waxes, such as paraffin and ceresine wax; silicone waxes, such as alkyl methyl siloxanes; or synthetic waxes, such as synthetic beeswax and synthetic sperm wax.
15

The amount of fatty alcohol in the composition, if present, can be from about 5 to about 40 weight percent, more specifically from about 10 to about 30 weight percent, and still more specifically from about 15 to about 25 weight percent. Suitable fatty alcohols include alcohols having
20 a carbon chain length of C_{14} - C_{30} , including cetyl alcohol, stearyl alcohol, behenyl alcohol, and dodecyl alcohol.

In order to better enhance the benefits to consumers, additional ingredients can be used. The classes of ingredients and their
25 corresponding benefits include, without limitation, C_{10} or greater fatty alcohols (lubricity, body, opacity); fatty esters (lubricity, feel modification); vitamins (topical medicinal benefits); dimethicone (skin protection); powders (lubricity, oil absorption, skin protection); preservatives and antioxidants (product integrity); ethoxylated fatty
30 alcohols; (wetability, process aids); fragrance (consumer appeal); lanolin derivatives (skin moisturization), colorants, optical brighteners, sunscreens, alpha hydroxy acids, natural herbal extracts, and the like.

The total tissue add-on amount of the composition can be from about 1 to about 40 weight percent, more specifically from about 5 to about 25 weight percent, and still more specifically from about 10 to about 15 weight percent, based on the weight of the tissue. The add-on amount
35 will depend upon the desired effect of the composition on the product

attributes and the specific composition. A preferred method to uniformly apply the heated composition to the surface of the tissue web is rotogravure printing, either direct or indirect (offset), because it is the most exact printing process and offers maximum control of the composition distribution and transfer rate. However, other printing methods, such as flexographic printing, can also be used.

The surface area coverage of the composition is preferably uniform over substantially all of the tissue surface, but only partially covers the surface(s) of the tissue product. This is achieved by a large number of small spaced-apart deposits which, when viewed by the naked eye, appear to cover the entire surface, but in fact do not. The actual surface area coverage of the deposits can be from about 30 to about 99 percent, more specifically from about 50 to about 80 percent. ("Surface area" is the area of a simple plan view of the tissue, not taking into account the three-dimensional topography of the tissue which would otherwise increase the surface area value for any given tissue sample). By providing a large number of very small deposits, the penetration of the composition can be more easily controlled to substantially remain on or near the surface of the tissue. Gravure printing is ideally suited to such an application by providing, for example, from about 10 to about 1000 deposits per lineal inch of surface, or from about 100 to about 1,000,000 deposits per square inch. This encompasses several well known engraving techniques, such as mechanical engraving, acid-etch engraving, electronic engraving and ceramic laser engraving. A suitable electronic engraved example is about 250 deposits per lineal inch of surface, or about 62,500 deposits per square inch. By providing such a large number of small deposits, the uniformity of the deposit distribution is very high. The uniformity can be quantified by image analysis as will hereinafter be described and preferably can be characterized by a percent coefficient of variation of about 15 or less, more specifically about 10 or less, and still more specifically from about 5 to about 15. Because of the large number of small deposits applied to the surface of the tissue, the deposits more readily resolidify on the surface of the tissue where they are most effective in benefiting the user. As a consequence, a relatively low amount of the composition can be used to cover a large area.

In some embodiments, the products of this invention can be characterized by their hydrophobicity, which helps prevent "wet-through"

to the user's hands during use. This property can be objectively measured by the Sink Time, which is described in U.S. Patent No. 4,950,545 entitled "Multifunctional Facial Tissue" and issued August 21, 1990 to Walter et al., which is herein incorporated by reference. The Sink Time can be about 30 seconds or greater, more specifically about 40 seconds or greater, still more specifically from about 50 to about 150 seconds or greater. These Sink Times can be dramatically increased by a factor of 3-5 times by heating the treated tissues of this invention to temperatures of from about 100 to about 150 °F. Heat treated tissues can exhibit Sink Times of about 150 or greater.

The tissue product of this invention can be one-ply, two-ply, three-ply or more. In all cases, the composition is applied to the outer surface(s) of the product. The composition can be applied after the plies are brought together or prior to bringing the plies together. The individual plies can be layered or blended (homogeneous), creped or uncreped, throughdried or wet-pressed. Surprisingly, it had been found that blended tissue basesheets provide equivalent performance to layered basesheets, hence layering is unnecessary.

Brief Description of the Drawing

Figure 1 is a schematic process flow diagram of a method of this invention in which the composition is applied to a creped tissue sheet during manufacturing using a heated rotogravure printer.

Figure 2 is a schematic process flow diagram of a method of this invention similar to Figure 1, in which the web to be treated is sourced from a parent roll.

Figure 3 is a schematic depiction of the heated rotogravure process in which the melted composition is applied to both sides of the tissue sheet.

Figure 4 is a further schematic depiction of a method of this invention in which both sides of the tissue product are printed with the melted composition using a combination of heated offset gravure printing and heated direct gravure printing.

Figure 5 is a further schematic depiction of a method of this invention in which both sides of a tissue sheet are simultaneously printed with the melted composition using heated offset gravure printing.

Figure 6 is a further schematic depiction of a method of this invention in which both sides of the tissue sheet are consecutively printed with the melted composition using heated offset gravure printing.

Figures 7A and 7B are photographs of the surfaces of an osmium tetroxide-stained tissue of this invention and that of a commercially-available lotion-treated tissue, respectively, illustrating the area coverage of the two compositions.

Figures 8A-F and 9A-F are cross-sectional photographs of two osmium tetroxide-stained tissues in accordance with this invention, illustrating the degree of penetration of the treatment compositions.

Figures 10A-F are cross-sectional photographs similar to those of Figures 8 and 9, but for a commercially available tissue product, PUFFS® Plus.

Detailed Description of the Drawing

In the descriptions of the following figures, the same reference numerals will be used to depict the same items from figure to figure.

Referring to Figure 1, one aspect of the invention will be described in greater detail. Shown is a tissue sheet 1 approaching a Yankee dryer 2 and being dislodged from the dryer with a creping blade 3. The dried creped tissue sheet 4 is passed to a heated rotogravure printing station comprising backing roll 6 and engraved roll 7, at which point the melted composition is applied to one surface of the tissue sheet. The treated tissue sheet is then wound into a roll 8 for subsequent converting operations.

During the printing operation, the melted composition to be applied to the tissue sheet is supplied by a heated supply tank 10 and pumped to the heated doctor application head 11 by a suitable metering pump. It is necessary to maintain constant temperature in the process. Accordingly, the melted composition is continually circulated between the supply tank and the application head while maintaining an adequate amount in the reservoir. The heated doctor applicator head supplies the melted composition to the engraved roll, the surface of which contains a plurality of small cells having a transfer volume necessary to achieve the desired effect. By way of example, a suitable engraved roll has a line screen of 250 lines per lineal inch and a volume of 5.0 billion cubic microns (BCM) per square inch of roll surface. Typical cell

dimensions for this roll are 150 microns in length, 110 microns in width, and 30 microns in depth.

In operation the engraved roll is loaded to the backing roll to force the tissue web or sheet into contact with the engraved roll. The
5 backing roll can be any material that meets the process requirements such as natural rubber, synthetic rubber or other compressible surfaces. Loading pressures can vary from approximately 5-50 pli (roll to roll interference) to a gravure roll/backing roll gap of 0.008" (no roll to roll contact).

10 Figure 2 is similar to Figure 1, differing only in that the tissue sheet to be printed with the melted composition is supplied from a parent roll 15. This is intended to depict off-line printing, in which the printing operation is carried out independently of the tissue sheet manufacturing process. The sheet 17 being printed with the melted
15 composition can be a single ply or it can be multiple plies. The resulting sheet is then wound into a roll 16 for further converting operations.

Figure 3 is similar to Figure 2, but illustrates two-sided direct heated rotogravure printing of the sheet using two printing stations in
20 sequence. Two-sided printing is desirable when the effect of adding the composition is desired on both sides of a single ply product or when the tissue product consists of two or more plies.

Figure 4 represents two-sided printing of the tissue sheet using an offset heated gravure printing method on one side of the sheet and a
25 direct heated gravure printing method on the other side of the sheet. In this method, the engraved roll 7 and the backup roll 6 (now doubling as an offset applicator roll) can be the same as the rolls used for the previously described methods. However, the second engraved roll 20 requires different liquid delivery characteristics and thus is engraved
30 slightly differently. For such rolls, for example, the direct engraving specifications can be 250 line screen, 5.0 BCM. Typical cell dimensions for such a roll can be 150 microns in length, 110 microns in width, and 30 microns in depth. The offset engraving specifications can be 250 line screen, 4.0 BCM, 140 microns in length, 110 microns in width, and 26
35 microns in depth.

Figure 5 represents a method of printing both sides of the sheet using simultaneous heated offset gravure printing.

Figure 6 represents a method of printing both sides of the sheet in succession using two heated offset gravure printing stations. For each printing station, the addition of a backing roll 21 is necessary.

Figures 7A and 7B are plan views of the surface of a three-ply facial tissue of this invention (7A) and PUFFS® Plus facial tissue (7B), which is a commercially available lotion-treated tissue. The two tissues were treated with osmium tetroxide (OsO_4) vapors to render the translucent/white lotion visible against the white pulp fibers in the tissue. Osmium tetroxide reacts with available carbon double bonds to form osmium metal complexes with the carbon. This both stabilizes or "fixes" the affected material and stains the material black, which is desirable for generating contrast.

The osmium tetroxide treatment is carried out by placing the tissues loosely in a glass bell jar having an opening diameter of about 12-16 inches and a depth of about 12 inches. Care is taken not to stack the tissues, which would hinder adequate penetration of the vapors to all tissues. Osmium tetroxide is received as a crystalline solid in a sealed glass ampule which is broken open and placed in the bell jar with the tissues. The top is placed on the bell jar forming an air-tight seal. The tissues remain in the bell jar for about 24 to 48 hours. The osmium tetroxide has a high vapor pressure and sublimates readily to a gas which permeates the bell jar chamber. After staining is complete, the bell jar is opened and the samples are allowed to ventilate 12 to 24 hours before handling in order to release any residual unreacted vapors. Note: The greatest care must be exercised when using osmium tetroxide. It is a powerful oxidizer and highly toxic. All procedures with this material should be conducted in a fume hood with adequate air flow.

After the osmium tetroxide treatment, the tissues were viewed under a microscope at magnification of 7.5X with crossed-polarized light. As shown, the tissue of this invention exhibited greater uniformity in coverage. The uniformity was also confirmed using gray-level histogram analysis on the dyed tissues. The tissue of this invention had an average percent coefficient of variation (COV) of 10.6, whereas the PUFFS® Plus tissue had an average percent coefficient of variation of 22.6, indicating significantly less variability in coverage for the tissue of this invention.

In order to measure the percent coefficient of variation, the osmium-treated sheet was viewed with an omnidirectional darkfield

lighting produced by an 8-bulb octagonal ring illuminator surrounding a 50 millimeter EL-Nikkor lens attached to a 10 millimeter C-mount extension tube. This was input into a Quantimet 970 Image Analysis System (Leica, Deerfield, IL) by a chalnicon scanner. The field size
5 (standard live frame) was 2.77 centimeters x 2.17 centimeters. Various fields of the osmium-treated tissue were placed under the lens and measured using a black photodrape background. Six (6) fields in total were measured. The scanner white level is always set at 1.00 volt. At the end, the histogram was printed out and its standard deviation divided
10 by its mean gray level to produce the coefficient of variation. When multiplied by 100, this becomes the percent coefficient of variation.

Referring to Figures 8 and 9 (this invention) and Figure 10 (PUFFS® Plus), the three osmium tetroxide-stained tissues were cross-sectioned in the machine direction. Six representative segments (A-F) of each tissue
15 were photographed under approximately 200X magnification to illustrate the difference in the degree of penetration of the composition deposits and the ability of the method of this invention to substantially confine the treatment composition to the surface of the treated tissue sheet. As shown, the PUFFS® Plus cross-sections illustrate that the treatment was
20 sporadic and not uniform and more often penetrated completely through the tissue. By comparison, the tissues of this invention retained more of the treatment composition on the top surface of the treated ply.

The ability of the method of this invention to substantially retain the composition on the surface of the tissue was quantified using image
25 analysis. More specifically, the imaging and optical conditions for this analysis were the same as described above for the uniformity measurement. But in this case, top surface and bottom surface pieces of each ply of tissue were placed tightly next to each other to form a "butt joint" with no gap between the two pieces. The sample is placed under the lens with,
30 for example, the lighter bottom surface piece on the right of the image frame and the darker top surface piece on the left of the image frame.

If first measuring the gray-level histogram of the lighter, bottom surface, the variable live frame is placed over just that region of the image frame, with the scanner white level set at 1.00 volt for the whole
35 field. Then the sample is rotated so that the lighter bottom surface is now on the left. The scanner is adjusted again to 1.00 volt and this surface is once again isolated by the variable live frame. This data is

accumulated into the same gray-level histogram. The mean gray level for the bottom surface, GL_{BOTTOM} , is recorded.

The same procedure is then conducted on the darker, top surface that occupies the other half of the image, again with the scanner white level set at 1.00 volt for the entire image. (This will tend to compensate for the overall differences in the amount of the composition added to the tissue, while zeroing in more accurately on whether the composition is on the top or bottom surface, which reflects the degree of penetration.) Again, the mean gray level for the top surface, GL_{TOP} , is recorded.

Finally, the difference between the two mean gray levels, GL_{DIFF} , is calculated as a value inversely related to the penetration:

$$GL_{\text{DIFF}} = GL_{\text{BOTTOM}} - GL_{\text{TOP}}$$

Note that if GL_{DIFF} is zero or negative, then complete penetration has occurred. If GL_{DIFF} is strongly positive, then most of the osmium-stained composition is sitting on the top surface of the tissue.

The GL_{DIFF} values for the two tissue samples of this invention as illustrated in Figures 8 and 9 were 10.4 and 6.1. By comparison, the PUFFS Plus tissue sample had a GL_{DIFF} value of -2.1. In general, the tissues of this invention can be characterized by a GL_{DIFF} of about 5 or greater, more specifically about 10 or greater, and still more specifically from about 5 to about 15.

Examples

Example 1

A skin-moisturizing formula having a melting point about 45°C. was prepared having the following composition:

	<u>Weight Percent</u>
1. Dimethicone 100 cst	1.0
2. Isopropyl Palmitate	3.0
3. Vitamin E Acetate	0.1
4. Aloe Extract	0.1
5. Mineral Oil	59.8
6. Ceresin Wax (M.P. 66-71°C.)	18.0
7. Cetearyl Alcohol	18.0

The formulation was prepared by premixing the dimethicone and the isopropyl palmitate until uniform. While heating, the aloe vera extract and the vitamin E extract were added and mixed. Mineral oil was added and the formulation was mixed until uniform. The mixture was further heated to a temperature of 55-60°C. The ceresin wax was added. The

mixture was further heated to 60-65°C. with agitation until the ceresin wax was melted. Cetearyl alcohol was slowly added to the mixture while maintaining agitation to avoid clumping. The temperature was maintained at about 55-60°C. and mixing continued until the cetearyl alcohol was melted. At this point the formulation was ready for use.

- The resulting formulation was applied to both surfaces of a wet-pressed three-ply tissue basesheet (basis weight of about 23 pounds per 2880 square feet) via a heated rotogravure printing process at an add-on level of 16 weight percent total add-on as described in Figure 4.
- Specifically, the formulation was pre-melted at about 56°C. in a stainless steel heated supply tank. The press supply system and press (supply hoses, doctor application heads, and gravure rolls) were preheated to about 55°C. The formulation was transferred from the heated application heads to the heated direct and offset gravure rolls.
- The gravure rolls were electronically engraved, chrome over copper rolls supplied by Southern Graphics Systems, Louisville, KY. The direct gravure roll had a line screen of 200 cells per lineal inch and a volume of 6.0 BCM per square inch of roll surface. Typical cell dimensions for this roll were 180 microns in length, 145 microns in width, and 34 microns in depth. The offset gravure roll was 250 line screen, 5.0 BCM, 150 microns in length, 110 microns in width and 30 microns in depth. The rubber backing roll/offset applicator roll was a 72 Shore A durometer Flex Touch 1 supplied by Republic Roller, Three Rivers, MI.

The direct gravure roll was set up to a condition having about 0.003 inch clearance from the rubber backing roll. The offset gravure roll was set up to a condition having 0.375 inch interference between the gravure roll and the rubber backing roll. The combination heated direct and heated offset gravure printer was run at a speed of 750 feet per minute. The composition deposits solidified substantially instantaneously after exiting the press.

When cut into individual facial tissue sheets, the resulting tissue product was preferred by consumers for softness, thickness, absorbency and overall over PUFFS Plus facial tissue.

Example 2

A skin-protecting formulation having the following composition and a melting point of about 56-60°C. was prepared similarly to that of Example

5 1:

	<u>Weight Percent</u>
1. Mineral Oil	59.0
2. Zinc Oxide	1.0
3. Ceresin Wax (M.P. 64-67°C.)	20.0
10 4. Cetearyl Alcohol	20.0

The above formulation was applied as described above to both surfaces of a one-ply uncreped throughdried bath tissue in an amount of 15 weight percent. The resulting tissue had an improved soft feel and was preferred overall over Charmin® Plus bathroom tissue.

Example 3

A skin moisturizing/protecting formulation with a melting point of about 61°C. having the following composition was prepared similarly to that of Example 1:

	<u>Weight Percent</u>
1. Dimethicone	2.0
2. Isopropyl Palmitate	4.0
3. Acetulan*	5.0
25 4. Mineral Oil	45.0
5. Vitamin E Acetate	2.0
6. Aloe Extract	2.0
7. Ceresin Wax (M.P. 66-71°C.)	20.0
8. Behenyl Alcohol	20.0
30 * Cetyl acetate and acetylated lanolin alcohol, Amerchol Corp.	

The above formulation was applied as in Example 1 to both sides of a two-ply facial tissue at a level of 26 weight percent total add-on.

35 Example 4

A three-ply facial tissue was prepared as described in Example 3, except the formulation add-on was 18 weight percent based on the weight of the two outer plies.

Example 5

A facial tissue was prepared as described in Example 4 except the add-on level was 22 weight percent based on the weight of the two outer plies.

In a consumer use test, the tissues of Examples 3, 4 and 5 were all preferred for softness, thickness, absorbency and overall over PUFFS® Plus.

Example 6

For comparison, treated tissues were prepared as described above with formulations which did not deliver a consumer-preferred product. Specifically, a first formula was prepared with the following ingredients:

	<u>Weight Percent</u>
1. Dimethicone and Dimethiconal	5.0
2. Dimethicone 20 cst	15.0
3. Isopropyl Palmitate	3.0
4. Isodecyl Neopentate	20.0
5. Acetulan	7.0
6. Mineral Oil	25.0
7. Glyceryl Monohydroxystearate	15.0
8. Cetyl Alcohol	10.0

This formulation was applied to a two-ply facial tissue as described above with a 14 weight percent total add-on level.

A second formulation was prepared with the following ingredients:

	<u>Weight Percent</u>
1. Dimethicone 100 cst	2.0
2. Isopropyl Palmitate	4.0
3. Acetulan	5.0
4. Mineral Oil	34.0
5. Cetareth-20	35.0
6. Cetyl Alcohol	20.0

The second formulation was applied to a two-ply tissue at a total add-on level of about 31 weight percent.

Both products were submitted to a consumer use test for a preference comparison relative to PUFFS™ Plus (the Control) as was done with the products of Examples 3, 4 and 5. In both instances, PUFFS Plus was preferred. Both test formulas lacked a wax component (as selected from the list described earlier). It is believed that the lack of a wax

component reduced the ability of the oil component to remain at or near the surface of the tissue and thus preventing a preferred result.

It will be appreciated that the foregoing examples, given for purposes of illustration, are not to be construed as limiting the scope
5 of this invention, which is defined by the following claims and all equivalents thereto.

We claim:

1. A soft tissue product having one or more plies, wherein one or both outer surfaces of the product have uniformly distributed solidified deposits having a composition comprising from about 30 to about 90 weight percent oil and from about 10 to about 40 weight percent wax,
5 said composition having a melting point of from about 30°C. to about 70°C.
2. The tissue product of Claim 1 wherein the melting point of the composition is from about 40°C. to about 60°C.
3. The tissue product of Claim 1 further comprising from about 5 to about 40 weight percent fatty alcohol.
4. The tissue product of Claim 3 wherein the fatty alcohol is selected from the group consisting of cetyl alcohol, stearyl alcohol, behenyl alcohol and dodecyl alcohol.
5. The tissue product of Claim 3 wherein the fatty alcohol is behenyl alcohol.
6. The tissue product of Claim 3 wherein the fatty alcohol is cetearyl alcohol.
7. The tissue product of Claim 1 further comprising from about 10 to about 30 weight percent fatty alcohol.
8. The tissue product of Claim 1 further comprising from about 15 to about 25 weight percent fatty alcohol.
9. The tissue product of Claim 1 wherein the amount of oil in the composition is from about 40 to about 70 weight percent.
10. The tissue product of Claim 1 wherein the amount of oil in the composition is from about 45 to about 60 weight percent.

11. The tissue product of Claim 1 wherein the oil is selected from the group consisting of mineral oil, animal oil, plant oil and silicone oil.
12. The tissue product of Claim 1 wherein the oil is mineral oil.
13. The tissue product of Claim 1 wherein the amount of wax in the composition is from about 10 to about 30 weight percent.
14. The tissue product of Claim 1 wherein the amount of wax in the composition is from about 15 to about 25 weight percent.
15. The tissue product of Claim 1 wherein the wax is selected from the group consisting of natural wax, petroleum wax, silicone wax and synthetic wax.
16. The tissue product of Claim 1 wherein the wax is ceresin wax.
17. The tissue product of Claim 1 wherein the amount of the composition is from about 1 to about 40 weight percent based on the weight of the tissue.
18. The tissue product of Claim 1 wherein the amount of the composition is from about 5 to about 25 weight percent based on the weight of the tissue.
19. The tissue product of Claim 1 wherein the amount of the composition is from about 10 to about 15 weight percent based on the weight of the tissue.
20. The tissue product of Claim 1 wherein the actual surface area coverage is from about 30 to about 99 percent.
21. The tissue product of Claim 1 wherein the actual surface area coverage is from about 50 to about 80 percent.
22. The tissue product of Claim 1 wherein the uniformity of the surface coating, treated with osmium tetroxide gas and as measured by the

percent coefficient of variation for a gray-level histogram analysis, is about 15 or less.

23. The tissue product of Claim 22 wherein the percent coefficient of variation is about 10 or less.
24. The tissue product of Claim 22 wherein the percent coefficient of variation is from about 5 to about 15.
25. The tissue product of Claim 1 having a Sink Time of about 20 seconds or greater.
26. The tissue product of Claim 1 having a Sink Time of about 40 seconds or greater.
27. The tissue product of Claim 1 having a Sink Time of from about 50 to about 150 seconds.
28. A method of making a soft tissue product comprising:
 - a) heating a composition comprising an oil and a wax to a temperature above the melting point of the composition, causing said composition to melt, said composition having a melting point of from about 30°C. to about 70°C;
 - b) uniformly applying the melted composition to one or both surfaces of a tissue web in spaced-apart deposits; and
 - c) resolidifying the deposits of the melted composition.
29. The method of Claim 28 wherein the heated composition is applied to the tissue web with a rotogravure printer providing from about 100 to about 1,000,000 deposits per square inch.
30. The method of Claim 29 wherein from about 30 to about 99 percent of the surface area of the tissue is covered with the composition.
31. The method of Claim 29 wherein from about 50 to about 80 percent of the surface area of the tissue is covered with the composition.

32. The method of Claim 28 wherein the amount of the composition applied to the tissue is from about 1 to about 40 weight percent.
33. The method of Claim 28 wherein the amount of the composition applied to the tissue is from about 5 to about 25 weight percent.
34. The method of Claim 28 wherein the amount of the composition applied to the tissue is from about 10 to about 15 weight percent.
35. The method of Claim 28 wherein the tissue web is cooled before or after the deposits of the coating composition are applied in order to accelerate solidification of the deposits.
36. The method of Claim 28 wherein the composition is heated to a temperature of about 10°C. or less above the melting point of the composition.
37. The method of Claim 28 wherein the composition is heated to a temperature of about 5°C. or less above the melting point of the composition.
38. The method of Claim 28 wherein the composition is heated to a temperature of about 2°C. above the melting point of the composition.
39. The method of Claim 28 wherein the composition contains from about 5 to about 40 weight percent fatty alcohol.

1 / 10

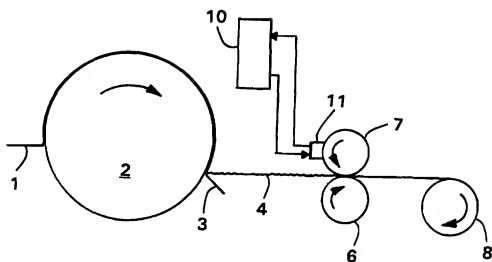


FIG. 1

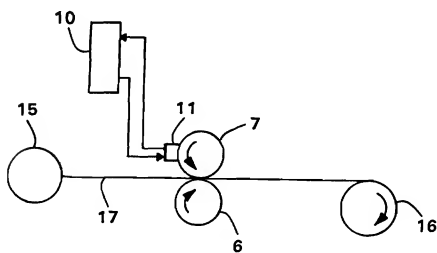


FIG. 2

2 / 10

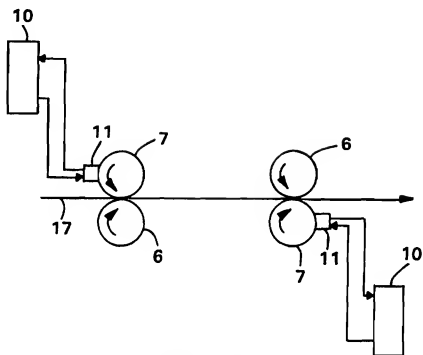


FIG. 3

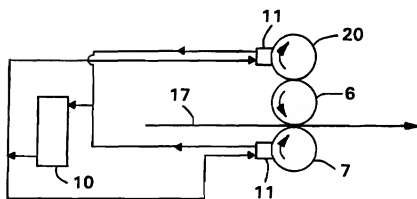


FIG. 4

3 / 10

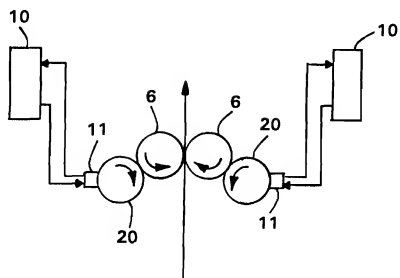


FIG. 5

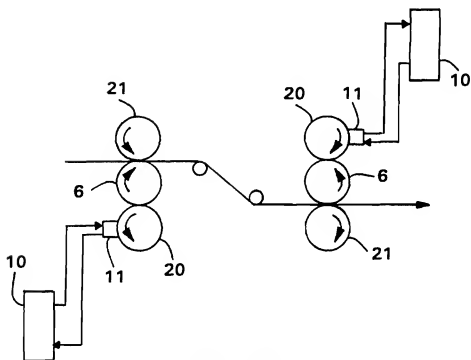


FIG. 6



FIG. 7A



FIG. 7B

5 / 10

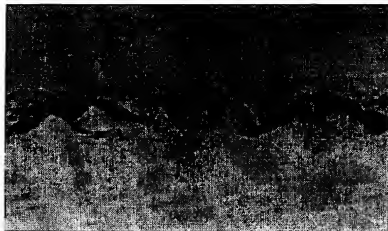


FIG. 8A

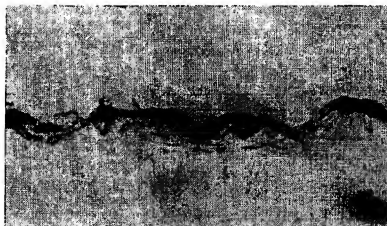


FIG. 8B

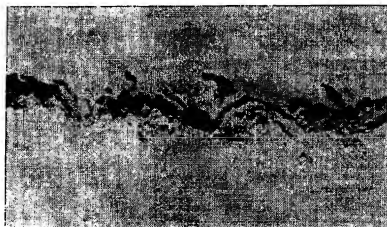


FIG. 8C

6 / 10

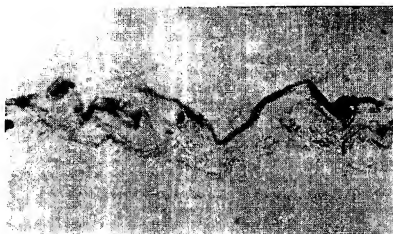


FIG. 8D

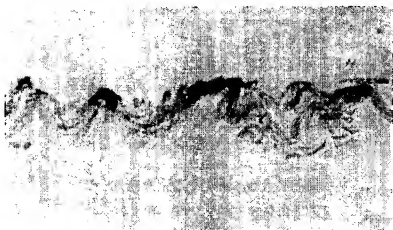


FIG. 8E

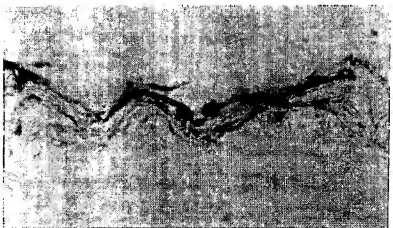


FIG. 8F

7 / 10



FIG. 9A

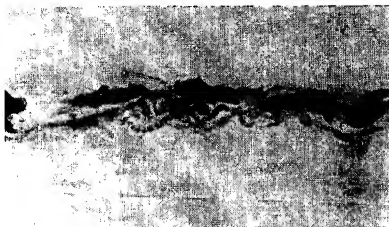


FIG. 9B

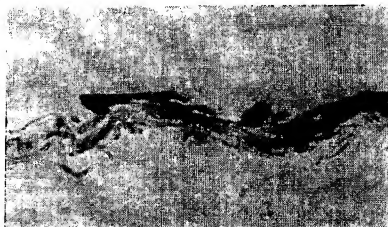


FIG. 9C

8 / 10

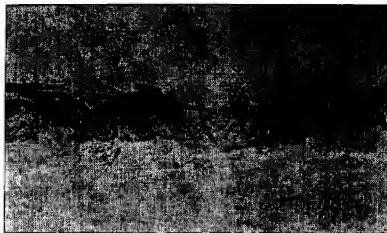


FIG. 9D



FIG. 9E



FIG. 9F

9 / 10

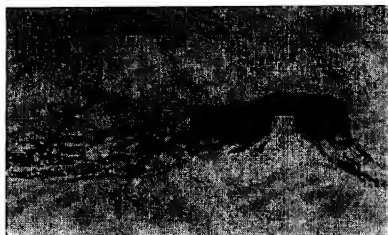


FIG. 10A

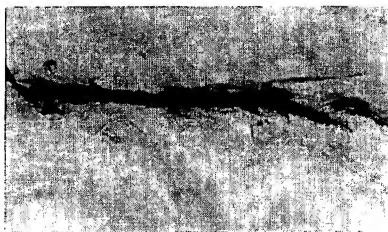


FIG. 10B

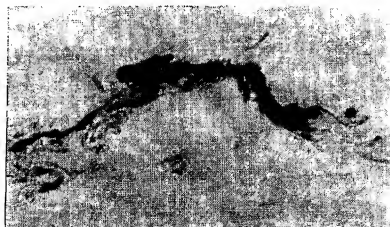


FIG. 10C

10/10



FIG. 10D

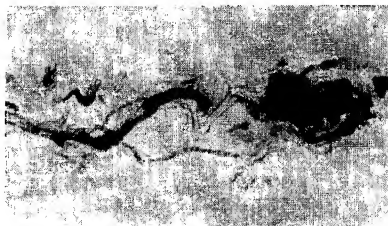


FIG. 10E



FIG. 10F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 96/01297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D21H19/18 D21H21/22 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,C,490 263 (MUNKTELL) 9 January 1930 see page 2, line 20 - line 35 ---	1,11,12, 15,16
A	DE,C,485 947 (MUNKTELL) 24 October 1929 see the whole document ---	1,11,12, 15,16
A	CH,A,253 918 (PALTSCHO) 16 November 1948 see the whole document ---	1,11
A	US,A,5 362 500 (MAZUREK PAMELA M ET AL) 8 November 1994 see abstract see column 7, line 4 - line 15 ---	1,15,29
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 1996

Date of mailing of the international search report

- 7. 06. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 631 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Songy, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 96/01297

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	US,A,5 389 204 (AMPULSKI ROBERT S) 14 February 1995 see the whole document -----	28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 96/01297

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-C-490263		BE-A- 334455 GB-A- 252720	
DE-C-485947		BE-A- 335389	
CH-A-253918		FR-A- 1313075 FR-A- 1337205 GB-A- 959374	05-04-63 20-12-63
US-A-5362500	08-11-94	AU-B- 5584694 CA-A- 2149742 EP-A- 0671887 WO-A- 9413151	04-07-94 23-06-94 20-09-95 23-06-94
US-A-5389204	14-02-95	NONE	

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/10259 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. April 1995 (20.04.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/03293 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Oktober 1994 (05.10.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 35 045.3 14. Oktober 1993 (14.10.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WADLE, Armin [DE/DE]; Am Jägersteig 8, D-40724 Hilden (DE). ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). BAUMÖLLER, Guido [DE/DE]; Benrodestrasse 47, D-40597 Düsseldorf (DE). TESMANN, Holger [DE/DE]; Unter den Linden 23, D-41363 Jüchen (DE).		(81) Bestimmungstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: FREE FLOWING EMULSION CONCENTRATE		
(54) Bezeichnung: FLIESSFÄHIGES EMULSIONSKONZENTRAT		
(57) Abstract		
<p>An emulsion concentrate which is free flowing and pumpable at 20 °C and has a high proportion of water-insoluble oil components is obtained if oil components (A), hydrophilic emulsifiers (B) and lipophilic co-emulsifiers (C) are present in the proportions by weight of A : B : C = 1 : (0,31 - 1,5) : (0,31 - 1,5) and the water content of the concentrate is 50 to 70 wt %. The emulsion concentrates can be further diluted with liquid oil components and water to form oil-in-water emulsions at normal temperature, without the application of heat.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Ein bei 20 °C fließfähiges und pumpbares Emulsionskonzentrat mit hohem Anteil an wasserunlöslichen Ölkomponenten wird erhalten, wenn Ölkomponenten (A), hydrophile Emulgatoren (B) und lipophile Coemulgatoren (C) im Gewichtsverhältnis A : B : C = 1 : (0,31 - 1,5) : (0,31 - 1,5) enthalten sind und der Wassergehalt 50 - 70 Gew.-% des Konzentrats beträgt. Die Emulsionskonzentrate lassen sich bei Normaltemperatur ohne Wärmezufuhr mit flüssigen Ölkomponenten und mit Wasser zu Öl-in-Wasser-Emulsionen weiterverdünnen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gaboa	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Fließfähiges Emulsionskonzentrat"

Die Erfindung betrifft ein bei Normaltemperatur fließ- und pumpfähiges Emulsionskonzentrat, dessen Verwendung zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen sowie ein Verfahren zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen unter Verwendung des Emulsionskonzentrates.

Die Herstellung emulsionsförmiger Zubereitungen erfordert normalerweise einen erheblichen apparativen Aufwand, da die disperse Phase durch Erwärmen verflüssigt und unter Anwendung von Scherenergie in der kontinuierlichen Phase dispergiert werden muß. Es hat schon verschiedene Versuche gegeben, Emulsionskonzentrate herzustellen, die ohne Wärmezufuhr und ohne Scherarbeit mit der kontinuierlichen Phase verdünnt werden können.

So ist z.B. aus DE 23 05 087 C2 ein selbstemulgierendes Öl bekannt, das sich durch Zugabe von Wasser spontan und ohne Wärmezufuhr in eine Emulsion überführen läßt. Ein Nachteil solcher selbstemulgierenden Öle ist darin begründet, daß die damit herstellbaren Emulsionen nicht besonders feinteilig und daher nicht lange stabil sind. Sie lassen auch nicht die Einarbeitung weiterer Ölkomponenten oder höherschmelzende Wachse bei der Emulsionsherstellung zu.

- 2 -

Es bestand daher die Aufgabe, Emulsionskonzentrate zu entwickeln, die bei Normaltemperatur fließfähig und pumpbar sind und sich mit Wasser und Ölkomponten und ggf. weiteren Zusätzen ohne Wärmezufuhr und unter Aufwendung nur geringer Rührenergie zu emulsionsförmigen Zubereitungen weiterverarbeiten lassen.

Überraschend wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch hochkonzentrierte Emulsionen erfüllt wird, die hydrophile Emulgatoren und lipophile Coemulgatoren in definierten Mengenverhältnissen enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein bei 20°C fließfähiges und pumpbares Emulsionskonzentrat mit einem Gehalt an wasserunlöslichen Ölkomponten (A), hydrophilen, nicht-ionischen Emulgatoren (B), lipophilen Coemulgatoren (C) und Wasser, worin der Wassergehalt 50 - 70 Gew.-% des Konzentrats beträgt und die Komponenten (A), (B) und (C) im Gewichtsverhältnis $A : B : C = 1 : (0,31 - 1,5) : (0,31 - 1,5)$ enthalten sind.

Als fließfähig oder pumpfähig werden dabei solche Emulsionskonzentrate bezeichnet, deren Viskosität bei 20°C unterhalb 20 Pa·s, gemessen mit einem Brookfield Rotationsviskosimeter (Typ RVF, Spindel TE, 4 Upm), liegt.

Als wasserunlösliche Ölkomponten eignen sich alle bei 20°C flüssigen Fettstoffe oder Fettstoffgemische, d.h. auch Gemische aus flüssigen und darin gelösten, festen Fettstoffen oder Paraffinen, solange diese Gemische bei 20°C flüssig sind bzw. deren Viskosität (20°C) unter 20 Pa·s liegt.

Als flüssige Ölkomponten sind vor allem die bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffe und Fettsäureester geeignet. Flüssige Kohlenwasserstoffe sind z.B. Paraffinöle, flüssige Polyolefine oder

...

- 3 -

Alkylcyclohexane, z.B. das 1,3-Diisooctylcyclohexan. Geeignete flüssige Fettsäureester sind z.B. die Methylester und Isopropylester von Fettsäuren mit 12 - 22 C-Atomen, z.B. Methylaurat, Methylstearat, Methyloleat, Methylerucat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat. Andere geeignete ÖlkompONENTEN sind n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylpalmitat, Isononyl-isononanoat, 2-Ethylhexyl-palmitat, 2-Ethylhexyl-laurat, 2-Hexyldecyl-stearat, 2-Octyl-dodecyl-palmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat sowie Ester, die aus technischen aliphatischen AlkoholgEMISCHEN und technischen, aliphatischen Carbonsäuren erhältlich sind, z.B. Ester aus gesättigten und ungesättigten Fettalkoholen mit 12 - 22 C-Atomen und gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 12 - 22 C-Atomen, wie sie aus tierischen und pflanzlichen Fetten zugänglich sind. Geeignet sind auch natürlich vorkommende flüssige Wachsester, wie sie im Spermöl und Jojobaöl vorliegen.

Geeignete flüssige Dicarbonsäureester sind z.B. Di-n-butyl-adipat, Di-n-butyl-sebazat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat, Di-isotridecyl-azelaat. Geeignete Diolester sind z.B. Ethylenglycol-dioleat, Ethylenglycol-di-isotridecanoat, Propylen-glycol-di-(2-ethylhexanoat), Butandiol-diisostearat oder Neopentyl-glycol-di-caprylat.

Auch flüssige Triglyceride wie z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl oder die flüssigen Anteile des Kokos- oder Palmkernöls sowie tierische Öle wie z.B. Klauenöl, die flüssigen Anteile des Rindertalg, oder auch synthetische Triglyceridöle, wie sie z.B. durch Veresterung von Glycerin mit Caprylsäure-Caprinsäure-Gemischen, technischer Ölsäure oder Palmitinsäure-Ölsäure-Gemischen erhältlich, können als ÖlkompONENTEN eingesetzt werden.

...

- 4 -

Bevorzugt eignen sich als Ölkomponenten (A) die bei 20°C flüssigen Kohlenwasserstoffe, Dialkylether und Fettsäureester mit jeweils 16 bis 36 C-Atomen oder Mischungen dieser Komponenten.

Als hydrophile nichtionogene Emulgatoren (B) eignen sich bevorzugt Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an lineare Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäurepartialglyceride, Sorbitan-Fettsäureester oder Alkyl-(oligo)-glycoside mit einem HLB-Wert von 11 - 19. Als HLB-Wert soll dabei der Wert gemäß Formel I

$$\text{HLB} = \frac{100 - L}{5} \quad (I)$$

verstanden werden, in der L den Anteil (in Gew.-%) der lipophilen Alkyl- oder Acylgruppen in den Ethylenoxid-Anlagerungsprodukten bedeutet. Bevorzugt geeignete hydrophile nichtionogene Emulgatoren sind die Anlagerungsprodukte von 8 - 30 Mol Ethylenoxid an lineare Fettalkohole mit 12 - 22 C-Atomen.

Die lipophilen Coemulgatoren (C) sind nichtionogene, polare Lipidstoffe mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, die in Wasser unlöslich oder nur dispergierbar sind und die aufgrund ihrer niedrigen Hydrophilie allein nicht zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen geeignet sind.

Als Coemulgatoren sind erfindungsgemäß solche vom Typ der gesättigten Fettalkohole mit 16 - 22 C-Atomen, z.B. Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol oder Behenylalkohol oder Gemische dieser Alkohole geeignet, wie sie bei der technischen Hydrierung von pflanzlichen und tierischen Fettsäuren mit 16 - 22 C-Atomen oder der entsprechenden Fettsäuremethylester erhalten werden. Weiterhin eignen sich als Coemulgatoren Partialester aus einem Polyol mit 3 -

...

- 5 -

6 C-Atomen und gesättigten Fettsäuren mit 14 - 22 C-Atomen. Solche Partialester sind z.B. die Monoglyceride von Palmitin- und/oder Stearinsäure, die Sorbitanmono- und/oder -diester von Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder von Mischungen dieser Fettsäuren, die Monoester aus Trimethylolpropan, Erythrit oder Pentaerythrit und gesättigten Fettsäuren mit 14 - 22 C-Atomen. Als Monoester werden auch die technischen Monoester verstanden, die durch Veresterung von 1 Mol Polyol mit 1 Mol Fettsäure erhalten werden und die ein Gemisch aus Monoester, Diester und unverestertem Polyol darstellen. Besonders gut eignen sich gesättigte Fettalkohole mit 16 - 22 C-Atomen oder Partialester von Polyolen mit 3 - 6 C-Atomen und Fettsäuren mit 14 - 22 C-Atomen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionskonzentrate erfolgt bevorzugt nach dem in DE 38 19 193 beschriebenen Verfahren, es ist daher bevorzugt, die Ölkomponente (A), den hydrophilen Emulgator (B) und den lipophilen Coemulgator (C) so auszuwählen, daß die damit hergestellten Emulsionen eine Phaseninversionstemperatur im Bereich unter 100°C aufweisen. Die Emulgatoren (B) und Coemulgatoren (C) werden mit der Ölkomponente (A) gemischt und bis zur Phaseninversionstemperatur erwärmt. Dann wird Wasser von etwa gleicher Temperatur unter Rühren zugesetzt - oder umgekehrt, die Mischung von Ölkomponente, Emulgator und Coemulgator in das auf Phaseninversionstemperatur erwärmte Wasser eingerührt. Alternativ kann die Emulgierung auch unterhalb der Phaseninversionstemperatur durchgeführt und die Emulsion dann unter Wärmezufuhr kurzzeitig in den Phaseninversionstemperatur-Bereich gebracht werden. Nach dem Abkühlen erhält man dann ein sehr feinteiliges, bei 20°C noch fließfähiges Emulsionskonzentrat.

Das erfindungsgemäße Emulsionskonzentrat eignet sich insbesondere zur Herstellung kosmetischer und pharmazeutischer Öl-in-Wasser-Emulsionen. Dabei kann entweder die kontinuierliche wäßrige Phase

...

- 6 -

oder die disperse Ölphase oder beides ohne weitere Wärmezufuhr in das Emulsionskonzentrat eingearbeitet werden.

Die wäßrige Phase, mit der das Emulsionskonzentrat verdünnt wird, kann beliebige wasserlösliche Inhaltsstoffe, z.B. wasserlösliche kosmetische Wirkstoffe, wasserlösliche Proteine oder Proteinabbau- produkte, Konservierungsmittel, Farbstoffe, Duftstoffe, Propylengly- col oder Glycerin, Magnesiumsalze oder andere übliche wasserlösliche Komponenten gelöst enthalten. Bevorzugt enthält die wäßrige, konti- nuierliche Phase ein wasserlösliches, natürliches oder synthetisches Polymerisat, das die kosmetischen Eigenschaften der Emulsionen durch Erhöhung der Viskosität verbessert. Eine besonders wirksame Kombina- tion von Hydrocolloiden zur Verbesserung der kosmetischen Eigen- schaften solcher Emulsionen ist ein Gemisch aus nichtionischen Cel- luloseethern, z.B. Hydroxypropylcellulose und vernetzten Acrylsäure-Polymerisaten, wie sie z.B. unter der Handelsbezeichnung Carbo- pol(R) erhältlich sind (vgl. DE 35 21 713 A1).

Bevorzugt wird aber als Ölphase ein bei Normaltemperatur flüssiges Öl oder eine flüssige Mischung von Ölen und Fettkomponenten verwen- det. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen, bei dem das erfindungsgemäße Emulsionskonzentrat ohne Wärmezufuhr mit einer bei 20°C flüssigen Ölkomponeute mischt und mit Wasser oder einer wäßri- gen Lösung eines wasserlöslichen Polymeren verdünnt.

Die erfindungsgemäßen Emulsionskonzentrate sind feinteilig und sehr lagerstabil, sie eignen sich daher ganz besonders als vorgefertigter Emulsionsbaustein, der aufgrund seiner Fließfähigkeit gut für die Lagerung und den Transport an einen Verarbeitungsort mit geringer technischer Ausrüstung geeignet ist, um dort mit einfachsten Mitteln

...

- 7 -

brauchbare kosmetische und pharmazeutische Öl-in-Wasser-Emulsionen herzustellen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

...

Beispiele

1. Emulsionskonzentrate

	1	2	3	V1	V2
2-Ethylhexyl-stearat	20	10	-	20	20
Cetyl-/Stearyl-isononanoat	-	-	20	-	-
Cetyl-palmitat	-	-	0,8	-	-
Cetyl-/Stearylalkohol + 12 Mol EO	7,5	1,8	0,8	5,6	4,0
Cetyl-/Stearylalkohol + 20 Mol EO	-	7,6	9,0	-	-
Cetyl-/Stearylalkohol (50 : 50)	10	1,8	7,8	7,8	6,0
Glycerin-mono/di-stearat	-	9,1	3,8	-	-
Wasser	62,5	69,7	57,8	66,6	70
Viskosität (23° C) Pa·s (Brookfield RVF, Spindel TE, 4 Upm)	4	1,6	1,2	237	62

1.2 Herstellung

Die hydrophilen Emulgatoren und lipophilen Emulgatoren wurden zusammen mit der Ölkomponente bis zur Phaseninversionstemperatur (hier 85°C) erwärmt. Dann wurde das Wasser mit gleicher Temperatur (85°C) hinzugegeben und intensiv gemischt. Nach dem Abkühlen auf 20°C wurde eine feinteilige Emulsion erhalten. Die Viskositätsmessung erfolgte jeweils 5 Stunden nach Herstellung der Dispersion mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters.

In der Vergleichsrezeptur V beträgt das Gewichtsverhältnis Öl (A) : Emulgator (B) : Coemulgator (C) = 1 : 0,28 : 0,39. Trotz dieser geringen Abweichung vom erfindungsgemäßen Mengenverhältnis ist die Emulsion nicht mehr fließfähig.

2. Anwendungsbeispiel

2.1 Rezeptur

Emulsionskonzentrat gemäß Beispiel 1	20 Gew.-%
Paraffinöl	2 Gew.-%
Capryl-/Caprinsäure-triglycerid	4 Gew.-%
Vernetzte Polyacrylsäure (2 %ige Dispersion)	20 Gew.-%
Natronlauge (1 %ig in Wasser)	10 Gew.-%
Glycerin (86 %ig)	5 Gew.-%
Wasser	39 Gew.-%

2.2 Herstellung

Die Ölkomponenten wurden bei 20°C mit dem Emulsionskonzentrat vermischt und unter Rühren emulgiert. Dann wurden die Polymerquellung (Polyacrylsäure-Dispersion, NaOH), Glycerin und Wasser eingemischt.

Patentansprüche

1. Bei 20°C fließfähiges und pumpbares Emulsionskonzentrat mit einem Gehalt an wasserunlöslichen Ölkomponenten (A), hydrophilen nichtionischen Emulgatoren (B), lipophilen Coemulgatoren (C) und Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt 50 - 70 Gew.-% des Konzentrats beträgt und die Komponenten (A), (B) und (C) im Gewichtsverhältnis $A : B : C = 1 : (0,31 - 1,5) : (0,31 - 1,5)$ enthalten sind.
2. Emulsionskonzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlösliche Ölkomponente (A) ausgewählt ist aus bei 20°C flüssigen Kohlenwasserstoffen, Dialkylethern und Fettsäureestern mit 16 - 36 C-Atomen oder deren Mischungen.
3. Emulsionskonzentrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophile Emulgatoren (B) Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an lineare Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäurepartialglyceride, Sorbitan-Fettsäureester oder Alkylglycoside mit einem HLB-Wert von 11 - 19 enthalten sind.
4. Emulsionkonzentrat nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als lipophile Coemulgatoren (C) gesättigte Fettalkohole mit 16 - 22 C-Atomen oder Partialester von Polyolen mit 3 - 6 C-Atomen und Fettsäuren mit 14 - 22 C-Atomen oder Gemischen davon enthalten sind.
5. Verwendung der Emulsionkonzentrate gemäß Anspruch 1 - 4 zur Herstellung kosmetischer oder pharmazeutischer Öl-in-Wasser-Emulsionen.

...

- 11 -

6. Verfahren zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Emulsionskonzentrat gemäß Anspruch 1 bis 4 ohne Wärmezufuhr mit bei 20°C flüssigen Ölkomponenten mischt und mit Wasser und/oder einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Polymeren verdünnt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Application No

PCT/EP 94/03293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,93 11865 (HENKEL) 24 June 1993 see the whole document ---	1-6
A	WO,A,92 07543 (HENKEL) 14 May 1992 see the whole document ---	1-6
A	DE,A,40 10 393 (HENKEL) 2 October 1991 see the whole document -----	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 January 1995

Date of mailing of the international search report

27.01.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, J.P.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. Application No.

PCT/EP 94/03293

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9311865	24-06-93	DE-A- 4140562 EP-A- 0618840	17-06-93 12-10-94
WO-A-9207543	14-05-92	DE-A- 4033928 CA-A- 2094935 EP-A- 0554292 JP-T- 6501942	30-04-92 26-04-92 11-08-93 03-03-94
DE-A-4010393	02-10-91	WO-A- 9115184 EP-A- 0521981	17-10-91 13-01-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 94/03293

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfung (Klassifikationsystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,93 11865 (HENKEL) 24. Juni 1993 siehe das ganze Dokument ----	1-6
A	WO,A,92 07543 (HENKEL) 14. Mai 1992 siehe das ganze Dokument ----	1-6
A	DE,A,40 10 393 (HENKEL) 2. Oktober 1991 siehe das ganze Dokument -----	1-6

☐ Weitere Veröffentlichungen und der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipis oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Januar 1995

Abendedatum des internationalen Recherchenberichts

27.01.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Fischer, J.P.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Instr. nach Aktenzeichen

PCT/EP 94/03293

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9311865	24-06-93	DE-A- 4140562 EP-A- 0618840	17-06-93 12-10-94
WO-A-9207543	14-05-92	DE-A- 4033928 CA-A- 2094935 EP-A- 0554292 JP-T- 6501942	30-04-92 26-04-92 11-08-93 03-03-94
DE-A-4010393	02-10-91	WO-A- 9115184 EP-A- 0521981	17-10-91 13-01-93



OTTAWA K1L 1A1 OCP

(11) (C) 1,333,570

(21) 595,234

(22) 1989/03/30

(45) 1994/12/20

(52) 167-248

C.L. CR. 167-263

BREVETS
—
MARQUES
DE COMMERCE

DROITS
D'AUTEUR
—
DESSINS
INDUSTRIELS

TOPOGRAPHIES
DE CIRCUITS
INTÉGRÉS

PATENTS
—
TRADE-MARKS

COPYRIGHT
—
INDUSTRIAL
DESIGN

INTEGRATED
CIRCUIT
TOPOGRAPHY

(51) Intl.Cl. ⁵ A61K-007/48; A61K-031/20; A61K-031/23; A61K-031/22

(19) (CA) **CANADIAN PATENT** (12)

(54) **Topically Applicable Preparations for Treatment of
Presbyderma**

(72) **Nazzaro-Porro, Marcella , Italy**

(73) **Schering Aktiengesellschaft , Germany (Federal Republic
of)**

(30) (DE) **Germany (Federal Republic of) P 38 11 081.4
1988/03/30**

(57) **20 Claims**

NO DRAWING

1333570

DEC 20 1994

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The invention relates to the use of topically applicable preparations containing alpha,omega-n-alkanedicarboxylic acids with 7 to 13 carbon atoms, their physiologically compatible salts or their esters cleavable by means of enzymes of the skin, as active ingredients for treatment of presbyderma.

THE EMBODIMENTS OF THE INVENTION IN WHICH AN EXCLUSIVE PROPERTY OR PRIVILEGE IS CLAIMED ARE DEFINED AS FOLLOWS:

1. A composition for topically treating presbyderma, comprising: a pharmacologically effective amount of an alpha,omega-n-C₇₋₁₃-alkanedicarboxylic acid, an ester thereof cleavable by a skin enzyme or a pharmacologically acceptable salt thereof; and a pharamacologically acceptable carrier.

2. The composition of claim 1, in liquid or semisolid form.

3. The composition of claim 2, in lotion, cream or ointment form.

4. The composition of claim 1, comprising a water-in-oil emulsion.

5. The composition of claim 1, comprising an oil-in-water emulsion.

6. The composition of claim 1, wherein the concentration of said acid, ester or salt comprises 5-30% by weight based on the total weight of the composition.

7. The composition of claim 1, wherein said acid is pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid,

//

1,9-nonanedicarboxylic acid, 1,10-decanedicarboxylic acid or 1,11-undecanedicarboxylic acid.

8. The composition of claim 1, wherein the acid component of said salt is pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, 1,9-nonanedicarboxylic acid, 1,10-decanedicarboxylic acid or 1,11-undecanedicarboxylic acid.

9. The composition of claim 8, wherein the salt component is Na, K or a cation of an organic amine.

10. The composition of claim 1, wherein the acid component of said ester is pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, 1,9-nonanedicarboxylic acid, 1,10-decanedicarboxylic acid or 1,11-undecanedicarboxylic acid.

11. The composition of claim 10, wherein the ester component is a 2,3-dihydroxypropyloxy radical.

12. The composition of claim 7, wherein the acid is azelaic acid.

13. The composition of claim 8, wherein the acid is azelaic acid.

14. The composition of claim 10, wherein the acid is azelaic acid.

15. The composition of claim 1, wherein the acid is azelaic acid.

16. The composition of claim 7, wherein the concentration of said acid comprises 5-30% by weight of the composition.

17. The composition of claim 8, wherein the concentration of said salt comprises 5-30% by weight of the composition.

18. The composition of claim 1, further comprising about 1-4% by weight of a keratolytically active substance.

19. The composition of claim 18, wherein the keratolytically active substance is salicylic acid or resorcinol.

20. Use of a composition according to any one of claims 1 to 19, for treating presbyderma.



It is known that the skin, with increasing age, tends to become drier, more wrinkled, more sallow, less elastic and mechanically less resilient.

5 With increasing age, a multiplicity of pigmented and nonpigmented spots occur on the skin, such as, for example, brown, gray or sallow old age spots, comedones, enlargements of sebaceous glands, keratoderma and persistent or permanent vascular dilations, especially also of the cutaneous vessels, as a result of prolonged
10 effect of the sun. Very often corns, calluses and onychogryposes occur on the feet with increasing age as a result of chronic mechanical stress.

Although these abnormal changes of the skin from the viewpoint of their origin are completely different
15 from the above-mentioned skin diseases, i.e., acne, roscea, etc., in a surprising way they can be very successfully used with topically applicable preparations, containing as active ingredients, alpha,omega-n-alkanedicarboxylic acids with 7 to 13
20 carbon atoms, their physiologically acceptable salts or their esters cleavable by means of skin enzymes, which was not possible by means of previously known methods of treatment to a satisfactory degree.

It was already mentioned that such topically
25 applicable preparations and their production are known. But, on the other hand, it is also possible to make new preparations suited to the special requirements of presbyderma (Am. Perfumer 77, 1962, 49; Z. Gerontol. 1976, 377; Drug Cosmet. Ind. 119, 1976, 54; Bristol
30 Myers Nutr. Symp. 1986, 35).

The production of such topical preparations takes place in the usual way by the active ingredients with suitable additives being converted into the desired application form such as, for example, a solution, a
35 milk, a lotion, a cream, an ointment or a paste. In the preparation thus formulated the concentration of active

ingredient depends on the form of application.
Preferably a concentration of 5 to 30% by weight of
active ingredient is used.

5 The milk, lotion or cream (oil/water emulsions) and
the ointment (water/oil emulsions) can be produced in
the standard way by use of standard emulsifiers (Kirk
Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd
edition, 1979; John Wiley & Sons, New York, Vol 8, pages
900-930, and Dr. Otto-Albrecht Neumueller: Roempps
10 Chemie Lexikon, 7th edition, 1973; Franckh'sche
Verlagshandlung Stuttgart, pages 1009-1013). The waxes,
emulsifier and other additives are the same as
standardly used (Dr. Otto-Albrecht Neumueller: Roempps
Chemie Lexikon, 7th edition, 1973; Franckh'sche
15 Verlagshandlung Stuttgart, pages 1427 and 1428).

The topical preparation according to the invention
can consist of hydrophilic and/or lipophilic active
ingredients, fatty phase, oil/water emulsifier, aqueous
phase and preservatives.

20 As hydrophilic and/or lipophilic additives,
moisture-holding factors (hydrocomplexes), such as, for
example, propylene glycol, glycerol, polyethylene
glycols, vital complexes (such as, for example, placenta
extracts), enzymes, herbal extracts (such as, for
25 example, hamamelis extract or chamomile extract) or
proteins (such as, for example, collagen) can be used.
As an oily phase or as a fatty phase in the oil/water
emulsion suitable agents are hydrocarbons such as, for
example, squalene, vaseline, paraffins or stearin, or
30 waxes, such as, for example, beeswax or animal or
vegetable oils, such as olive oil, peanut oil, fine bone
oil, almond oil, jojoba oil, lanolin or sunflower oil.
Suitable oil/water emulsifiers are, for example, stearyl
alcohol, polyoxyethylene stearates (such as, for
35 example, MYRJ^(R)), complex emulsifiers (such as, for
example, Amphoterin^(R)) and sorbitan fatty acid esters

(such as, for example, Tween 80^(R)), carboxyvinyl polymers (such as, for example, Carbopol^(R)), fatty alcohols such as, for example, cetyl alcohol, myristyl alcohol or mixed esters (such as, for example, Dehymuls^(R)). The aqueous phase can additionally also contain buffer substances, such as, for example, disodium salt of ethylenediamine-N,N,N'-tetraacetic acid and preservatives, such as benzoic acid, chloroquinaldol, Parabens or benzalkonium chloride.

The emulsion additionally is mixed with active ingredient that is preferably micronized (grain size, preferably 1 to 20 microns) and optionally also with aromatic substances such as, for example, those of the Crematest^(R) series and stirred to homogeneous distribution.

Concentrations in other compositions will be analogous and can be readily determined in fully conventional fashion. Typically, such compositions will be administered directly to the affected skin of a mammal, including humans, as appropriate, most typically 1-2 times per day.

Alpha,omega-n-alkanedicarboxylic acids with 7 to 13 carbon atoms, their physiologically compatible salts or their esters cleavable by means of skin enzymes are used as active ingredients.

The dicarboxylic acids used according to the invention include especially pimelic acid, suberic acid, azelaic acid (1,7-heptanedicarboxylic acid), sebacic acid, 1,9-nonanedicarboxylic acid, 1,10-decanedicarboxylic acid and 1,11-undecanedicarboxylic acid.

The dicarboxylic acid esters cleavable by means of skin enzymes include, for example, the 2,3-dihydroxypropyloxy esters of these substances. Such cleavable esters would be known to or easily determinable with only routine experimentation by one of

ordinary skill in the art.

The physiologically compatible salts include alkali metal salts, such as sodium and potassium salts, further salts with basic amino compounds and organic amines, such as, for example, arginine, lysine or N-methylglucamine. These are well known in the art and can be fully conventionally prepared, as per, e.g., USP 4,661,559 noted above.

Azelaic acid is used as the dicarboxylic acid in a preferred embodiment.

It is often advantageous additionally to add to the agents according to the invention about 1 to 4% by weight of a keratolytically active substance, such as, for example, salicylic acid or resorcinol relative to the total weight of the agent.

The following embodiment serves to explain the invention in greater detail.

Without further elaboration, it is believed that one skilled in the art can, using the preceding description, utilize the present invention to its fullest extent. The following preferred specific embodiments are, therefore, to be construed as merely illustrative, and not limitative of the remainder of the disclosure in any way whatsoever.

In the foregoing and in the following examples, all temperatures are set forth uncorrected in degrees Celsius and unless otherwise indicated, all parts and percentages are by weight.

Example

17 patients with various changes of the facial skin caused by old age and 4 patients with abnormalities of the extremities caused by old age were treated twice a day with a cream containing:

	<u>% by weight</u>
Azelaic acid	20.0%
Benzoic acid	0.1%
Salicylic acid	2.0%
Ascorbic acid	1.0%
Glycerol monostearate	2.0%
Cetyl alcohol	3.0%
Polyethylene (20) sorbitan monaleate	5.0%
Sodium lauryl sulfate	10.0%
Ethanolamine lauryl sulfate	1.0%
Olive oil	2.0%
Bidistilled water -- produce according to DE-A 36 23 862	53.9%

After 6 months treatment the cream was applied only once per day or sporadically over a long period.

For documentation of the treatment results the body parts were photographed before, during and after the treatment.

5 Detailed information is given in the following table on the patients treated.

Table

	Patient	Patient's	Start of	Age at	Sex	Last
	No.	initials	Treatment	Treatment		Treatment
5	1	Z.M.	11/21/77	55	F	10/9/87
	2	R.M.	10/8/82	70	F	1/14/88
	3	B.A.	10/9/80	81	F	12/19/80
	4	C.M.	1/5/84	63	F	1/18/88
	5	D.P.	6/9/87	49	F	1/18/88
10	6	S.T.	5/24/85	66	F	1/12/88
	7	B.C.	3/4/85	58	M	1/12/88
	8	O.Q.	10/27/83	66	M	1/20/88
	9	M.M.	5/29/85	71	F	10/9/87
	10	F.M.	5/10/83	56	F	1/12/88
15	11	G.L.	5/14/87	65	M	2/11/88
	12	L.L.	9/19/86	54	F	1/12/88
	13	S.C.	5/24/85	65	F	1/29/88
	14	B.P.	3/12/85	59	M	2/11/88
	15	D.P.	11/8/83	72	M	12/10/87
20	16	G.G.	6/27/85	79	M	2/11/88
	17	D.P.	4/20/85	63	M	2/9/88
	18	M.V.	11/26/85	48	F	2/12/88
	19	Z.F.	9/10/82	64	F	12/10/87
	20	P.C.	6/26/82	56	M	7/29/87
	21	A.M.	9/22/87	61	F	1/18/88

25 M = male F = female

Patients 1 to 4 suffered from a lentigo maligna. It was shown that in the case of this disease a healing could not be achieved but also unaffected areas of the skin, if they were regularly treated with the cream, in comparison with untreated parts of the skin, showed a very distinctly improved condition. After treatment they were substantially more elastic, smoother, less wrinkled and no longer appeared sallow but pink. Cornifications (keratoses) and other spots caused by effect of the sun were completely or almost completely eliminated after treatment was completed.

Patients 5 to 11, before treatment, had skin areas with obstinate vascular dilation, especially those of the skin vessels close to the surface (vasodilations and telangiectasias caused by old age). These skin anomalies also were able to be eliminated entirely or largely by the treatment. Additionally in patients 8 and 11 large comedones and sebaceous enlargements (sebaceous hyperplasias) were able to be eliminated by treatment. Good to very good treatment results were also obtained in those patients who had keratoses caused by prolonged exposure to the sun (patients 12 to 16), seborrhoeic dermatoses (17), calluses (patient 18), eczemas on the hand and foot (patients 18 and 19) as well as curvature of the toenails (patients 20 and 21).

The very distinctly improved condition of the treated skin parts observed in patients 1 to 4 was also observed in the other patients, whose skin seemed to "rejuvenated".

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/43672 A1

(51) Internationale Patentklassifikation²: A61K 7/00,
9/107, B01F 3/08, 13/06

Fontanestrasse 28, 40789 Monheim (DE). ESKUCHEN,
Rainer [DE/DE]; Alt Langenfeld 42, 40764 Langenfeld
(DE). ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, 40699
Erkrath (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13482

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. November 2001 (21.11.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, JP, KR,
MX, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 59 430.1 30. November 2000 (30.11.2000) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAWA, Rolf [DE/DE];

WO 02/43672 A1

(54) Title: FINE-GRAINED EMULSIONS

(54) Bezeichnung: FEINTEILIGE EMULSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing emulsions having a particle size of between 0.1 and 5 µm, whereby oil bodies having a maximum polarity of 5 debyes are mixed with emulsifying agents and water and are then homogenised under pressure.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von Emulsionen einer Teilchengröße von 0,1 bis 5 µm, bei dem man Ölkörper einer Polarität von höchstens 5 Debye mit Emulgatoren und Wasser mischt und anschließend unter Druck homogenisiert.

Feinteilige Emulsionen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet ein Verfahren zur Herstellung von Emulsionen einer bestimmten Teilchengrösse durch Hochdruckhomogenisierung und die Verwendung dieser Emulsionen in kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

Stand der Technik

Emulsionen mit geringen Teilchengrössen gewinnen in ihrer Anwendung in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen aufgrund der hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften zunehmend an Bedeutung, da auch bei niedrigsten Viskositäten von < 10 mPas phasenstabile Systeme vorliegen.

Für die aus dem Stand der Technik bekannten Emulsionen mit geringen Teilchen- bzw. Tröpfchengrössen ist die Wahl des Emulgators entscheidend. Feinteilige, stabile Emulsionen können derzeit nur nach der Phaseninversionsmethode erhalten werden, wobei ausschließlich ethylenoxidhaltige Emulgatorstrukturen eingesetzt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, feinteilige Emulsionen zur Verfügung zu stellen, die sich unabhängig von der Wahl des Emulgators herstellen lassen und darüber hinaus besonders phasenstabil und niedrigviskos sind und nicht nach der Phaseninversionsmethode hergestellt werden müssen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Emulsionen einer Teilchengrösse von $0,1$ bis $5\text{ }\mu\text{m}$, bei dem man Ölkörper einer Polarität von höchstens 5 Debye mit Emulgatoren und Wasser mischt und anschliessend unter Druck homogenisiert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung von Emulsionen einer Teilchengrösse von $0,1$ bis $5\text{ }\mu\text{m}$, bei dem man Ölkörper einer Polarität von höchstens 5 Debye mit Emulgatoren und Wasser mischt und anschliessend unter Druck homogenisiert, in kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich niedrigviskose Emulsionen herstellen lassen, die phasenstabil und besonders feinteilig sind, wenn man Ölkörper einer bestimmten Polarität mit Emulgatoren und Wasser einer Hochdruckhomogenisierung unterwirft. Die Erfindung schliesst die Erkenntnis mit ein, dass so unabhängig von der eingesetzten Emulgatorstruktur derartig feinteilige Emulsionen erhalten werden können. Besonders vorteilhaft ist, dass im Gegensatz zur Phaseninversionstechnologie keine ethylenoxidhaltigen Emulgatoren zwingend erforderlich sind, um besonders feinteilige Emulsionen zu erhalten.

Ölkörper

Die zu emulgierenden Ölkörper sind in der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Polarität unterhalb von 5 Debye, vorzugsweise 1,3 bis 4,5 Debye und insbesondere 2,5 bis 4 Debye aufweisen. Das Dipolmoment der In Frage kommenden Stoffe kann beispielsweise nach der Formel von Onsager [vgl. Seifen-Öle-Fette-Wachse, 115, 459-61 (1989)] berechnet werden, wobei die erforderlichen Stoffkriterien, wie Refraktion und Molmasse literaturbekannt sind oder mit den üblichen physikalisch / chemischen Meßmethoden bestimmt werden können. Als erfindungsgemässe Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen bzw. Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristyleryucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, sostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Ieryleryucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenyleleat, Behenylbehenat, Behenyleryucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyleleat, Ercylbehenat und Erucyleryucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von C₁₈-C₃₈-Alkylhydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere Diocetylmalate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, ver-

zweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 C Atomen, Diethyhexylnaphthalate (HallBrite TQ), Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle (Cyclomethicone, Siliciummethicontypen u.a.) und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Mineralöl, Vaseline, Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

Die erfindungsgemässen Ölkörper können im beschriebenen Verfahren in Mengen von 1 bis 70, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% – bezogen auf die Endzusammensetzung – enthalten sein.

Emulgatoren

Als Emulgatoren bzw. Dispergatoren kommen im Sinne der Erfindung solche in Frage, die in Kombination mit den zuvor charakterisierten Ölen definierter Polarität besonders schnell die Phasengrenzflächen belegen:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Alkylamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- Alkyl- und/oder Alkenyloiligoglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alk(en)ylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- Anlagerungsprodukte von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit ungesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- Partialester von Polyglycerin (durchschnittlicher Eigenkondensationsgrad 2 bis 8), Polyethylenglycol (Molekulargewicht 400 bis 5000), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen (z.B. Sorbit), Alkylglucosiden (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z.B. Cellulose) mit gesättigten und/oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE 1165574 PS** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen,

vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.

- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- Proteinfettsäurekondensate, vorzugsweise auf Basis von Weizenprotein
- Wollwachsalkohole;
- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- Block-Copolymere z.B. Polyethylenglycol-30 Dipolyhydroxystearate;
- Polymeremulgatoren, z.B. Pemulen-Typen (TR-1, TR-2) von Goodrich;
- Polyalkylenglycole sowie
- Glycerincarbonat.

Besonders bevorzugte Emulgatoren sind z. B. Cetyl Dimethicone Copolyol (z.B. Abil EM-90), Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (z.B. Dehymuls PGPH), Polyglycerin-3-Dilistearate (z.B. Lameform TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (z.B. Isolan GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Dilistearoyl Polyglyceryl-3 Dilistearate (z.B. Isolan PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (z.B. Tego Care 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (z.B. Cera Bellina), Polyglyceryl-4 Caprate (z.B. Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (z.B. Chimexane NL), Polyglyceryl-3 Distearate (z. B. Cremophor GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoleate (z.B. Admul WOL 1403), Glyceryl Oleate (z.B. Monomuls 90-O 18), Alkyl Glucoside (z.B. Plantacare 1200, Emulgade PL 68/50, Montanov 68, Tego Care CG 90, Tego Glucosid L 55), Methyl Glucose Isostearate (z.B. Tego Care IS), Methyl Glucose Sesquisteate (Tego Care PS), Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein (z.B. Gluadin WK), Potassium Cetyl Phosphate (z.B. Amphisol K, Crodafos CKP), Sodium Alkylsulfate (z.B. Lanette E), Sucrose Ester (z.B. Crodesta F-10, F-20, F-50, F-70, F-110, F-160, SL-40), ethoxilierte und/oder propoxilierte Fettalkohole Fettsäuren, Rizinusöle bzw. hydrierte Rizinusöle (z.B. Eumulgin B2, B2, B3, L, HRE 40, HRE 60, RO 40, Cremophor HRE 40, HRE 60, L, WO 7, Dehymuls HRE 7, Ariacel 989), PEG-30 Dipolyhydroxystearate, Sorbitan Ester, Sorbitan Ester ethoxiliert und/oder propoxiliert sowie deren Gemische. Ein besonders effektives Gemisch besteht aus Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate und Lauryl Glucoside und Glycerin (z.B. Eumulgin VL 75).

Die erfindungsgemässen Emulgatoren können im beschriebenen Verfahren in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 3 bis 7 Gew.-% – bezogen auf die Zubereitungen – enthalten sein.

Hochdruckhomogenisierung

Unter Homogenisieren versteht man in der Emulgiertechnik das Feinstzerkleinern der dispersen Phase einer Rohemulsion. Dabei verschiebt sich das Tröpfchengrößenspektrum der Rohemulsion deutlich hin zu kleineren Tropfen. Durch die Tropfenzerkleinerung entstehen neue Phasengrenzen, die durch Emulgatormoleküle schnell vollständig belegt werden müssen, da so der neu gebildete Tropfen besser stabilisiert wird und wegen der geringen Grenzflächenspannung leichter weiter zerkleinert werden kann. Eine besondere Form der Homogenisierung ist die Hochdruckhomogenisierung. **Hier werden durch den Eintrag von mechanischer Energie in Form eines Differenzdruckes die Tropfen zerkleinert und so neue Phasengrenzflächen schnell und in großer Anzahl geschaffen.**

Die beim Hochdruckhomogenisieren notwendigen bzw. bevorzugten Druckbereiche sind abhängig von der Art des verwendeten Homogenisierventils bzw. der Homogenisierdüse. Vorzugsweise werden die erfindungsgemässen Emulsionen mittels Radialdiffusoren oder Gegenstrahldispersatoren als Homogenisierdüsen oder Micromischern homogenisiert.

- Beim Einsatz von Radialdiffusoren als Homogenisierventil (wie z.B. Flach-, Zacken- oder Messerkantendüsen) werden Drücke von 100 bis 1500 bar, vorzugsweise 200 bis 800 bar und insbesondere 400 bis 600 bar.
- Übliche Drücke bei der Verwendung von Gegenstrahldispersatoren (Strahldispersatoren, Microfluidizer) als Homogenisierdüsen liegen zwischen 10 und 100 bar. Vorzugsweise liegt der Druckbereich in diesem Fall zwischen 20 und 60 bar.
- Bei Emulsionsherstellung mittels Micromischer ist ein Druckbereich von 2 bis 30, vorzugsweise von 5 bis 20 bar üblich. Bei dem verwendeten Mikromischer (Hersteller Institut für Mikrosystemtechnik Mainz, IMM) handelt es sich um einen "statischen Mischer" mit einer Kanalweite von 25 µ. Aufgrund der engen Kanäle erfolgt die Vermischung zweier flüssiger Phasen durch Diffusion. Mikromischer haben den Vorteil bei geringen Drücken besonders schonend feinteilige und enge Teilchengrößenverteilungen zu erzeugen.

Um feinteilige Emulsionen mit einer monomodalen und engen Teilchengrößenverteilung zu erzielen, kann es vorteilhaft sein, verschiedene Emulgierv Verfahren miteinander zu kombinieren. In einem Rührbehälter kann z.B. eine Voremulsion hergestellt werden, die dann durch Dispergierung in einer sogenannten Einmalpassage mittels eines Rotor/Stator Homogenisator und anschließend durch einen Hochdruckhomogenisator homogenisiert werden. Unter Einmalpassage ist hier eine Verfahrensweise zu verstehen, in welcher der gesamte Inhalt eines Behälters einmal durch den Homogenisierapparat in

einen anderen Behälter gefahren wird. Im Gegensatz zur sog. Kreislauffahrweise ist so gewährleistet, dass jedes Flüssigkeitselement einmal den Homogenisierapparat passiert hat. Es bleiben keine groben Emulsionströpfchen zurück, die den Ausgangspunkt für den Zerfall der Emulsion bilden können.

Rotor-Stator-Systeme können Apparate sein wie Zahnkolloidmühlen oder Maschinen die aus einen oder mehreren Rotoren und Statoren mit Durchtrittsöffnungen in Form von Schlitzen oder zylindrischen oder rechteckigen Löchern bestehen, wie z.B. vom Typ Cavitron, Suprator, Siefer, Bran+Lübbe, IKA, Korma, Silverson usw.

Der Vorteil der Hochdruckhomogenisierung liegt darin, dass sehr leicht kleine Tröpfchen mit einer sehr enger Verteilung gebildet werden, was vorteilhaft ist, wenn niedrigviskose Emulsionen phasenstabil hergestellt werden sollen. Aufgrund der anwendungstechnischen Vorteile einer durch Hochdruckhomogenisierung hergestellten Emulsionen wird zunehmend auch in der kosmetischen Industrie versucht derartige Homogenisiertechniken einzusetzen. Bedingt durch die Tatsache, dass eine neue Grenzfläche besonders schnell gebildet wird, sind hohe Anforderungen an Emulgator und Trägerphase zu stellen, da die Emulgatoren spontan und sehr schnell die Grenzfläche belegen müssen, um eine optimale Phasenstabilität sicher zu stellen. Es wurde gefunden, dass die Geschwindigkeit der Emulgatoren bei der Belegung der Grenzfläche deutlich gesteigert werden kann, wenn die zu emulgierenden Ölkörper eine Polarität aufweisen, die unter 5 Debye liegt. Das Dipolmoment der in Frage kommenden Stoffe kann beispielsweise nach der Formel von Onsager [vgl. Seifen-Öle-Fette-Wachse, 115, 459-61 (1989)] berechnet werden.

Kosmetische Zubereitungen

Durch das erfindungsgemässe Verfahren werden besonders feinteilige Emulsionen mit enger Teilchengrössenverteilung erhalten. Eine bevorzugte Emulsion hat die folgende Zusammensetzung:

- (a) 1 bis 70, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% Ölkörper einer Polarität von höchstens 5 Debye,
- (b) 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 3 bis 7 Gew.-% Emulgatoren und
- (c) 10 bis 90, vorzugsweise 20 bis 70 und insbesondere 30 bis 50 Wasser.

Die dem erfindungsgemässen Verfahren und werden Partikelgrössen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 1,4 bis 4 und insbesondere 1,8 bis 3 μm erhalten. Mittels Laserbeugung wird ein Beugungsmuster ermittelt. Aus den Lichtintensitäten dieser Beugungsmuster wird dann mittels der Fraunhofer-Theorie unter Einsatz der EDV die **Teilchengrössenverteilung** errechnet.

Diese Emulsionen können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe UV-Lichtschutzfilter, milde Tenside, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Lecithine, Phospholipide, biogene Wirkstoffe, Antioxidantien, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Quellmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Tyrosininhhibitoren (Depigmentierungsmittel), Hydrotrope, Solubilisatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

UV-Lichtschutzfilter

Unter UV-Lichtschutzfaktoren sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der **EP 0693471 B1** beschrieben;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethyl-hexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxy-zimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-iso-propylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexyl-ester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der **EP 0818450 A1** beschrieben oder Diocetyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB);
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der **EP 0694521 B1** beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-,

Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;

- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzo-phenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol® 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der **DE 19712033 A1** (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Besonders günstige Kombinationen bestehen aus den Derivate des Benzoylmethans, z.B. 4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol® 1789) und 2-Cyano-3,3-phenylzimsäure-2-ethyl-hexylester (Octocrylene) in Kombination mit Ester der Zimsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimsäure-2-ethylhexylester und/oder 4-Methoxyzimsäurepropylester und/oder 4-Methoxyzimsäureisooamylester. Vorteilhaft werden deartige Kombinationen mit wasserlöslichen Filtern wie z.B. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze kombiniert.

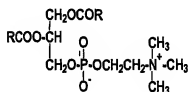
Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophillisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Tiandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in **SÖFW-Journal 122, 543 (1996)** sowie **Parf.Kosm. 3, 11 (1999)** zu entnehmen.

Tenside

Als oberflächenaktive Stoffe können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside enthalten sein, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 1 bis 70, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% beträgt. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäurelsethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acylactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglycosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxyde. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammmoniumchlorid, und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen. Typische Beispiele für besonders geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäurelsethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, α -Olefinsulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglycoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine, Amphoacetale und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Wachse

Als Wachse kommen u.a. natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachs, Mikrowachs; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachs), wie z.B. Montanesterwachs, Sasolwachs, hydrierte Jojobawachs sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachs und Polyethylenglycolwachs in Frage. Neben den Fetten kommen als Zusatzstoffe auch fettähnliche Substanzen, wie Lecithine und Phospholipide in Frage. Unter der Bezeichnung Lecithine versteht der Fachmann diejenigen Glycero-Phospholipide, die sich aus Fettsäuren, Glycerin, Phosphorsäure und Cholin durch Veresterung bilden. Lecithine werden in der Fachwelt daher auch häufig als Phosphatidylcholine (PC) bezeichnet und folgen der allgemeinen Formel,



wobei R typischerweise für lineare aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 15 bis 17 Kohlenstoffatomen und bis zu 4 cis-Doppelbindungen steht. Als Beispiele für natürliche Lecithine seien die Kephalline genannt, die auch als Phosphatidsäuren bezeichnet werden und Derivate der 1,2-Diacyl-sn-glycerin-3-phosphorsäuren darstellen. Dem gegenüber versteht man unter Phospholipiden gewöhnlich Mono- und vorzugsweise Diester der Phosphorsäure mit Glycerin (Glycerinphosphate), die allgemein zu den Fetten gerechnet werden. Daneben kommen auch Sphingosine bzw. Sphingolipide in Frage.

Perlglanzwachse

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldi-stearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fetteether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22

Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Konsistenzgeber und Verdickungsmittel

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfett-säuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fett-säure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhemolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® und Pemulen-Typen von Goodrich; Synthalene® von Sigma; Keltrol-Typen von Kelco; Sepigel-Typen von Seppic; Salcare-Typen von Allied Colloids), Polyacrylamide, Polymere, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengerter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Überfettungsmittel

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Stabilisatoren

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Polymere

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine qua-

tertierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lamequat®/L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amodimethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylenetriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der **FR 2252840 A** sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetal/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, un- vernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/ Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage. Weitere geeignete Polymere und Verdickungsmittel sind in **Cosmetics & Toiletries Vol. 108, Mai 1993, Seite 95ff** aufgeführt.

Siliconverbindungen

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Dimethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in **Cosm.Toll. 91, 27 (1976)**.

Antioxidantien

Es können auch Antioxidantien zugesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothiogluucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis $\mu\text{mol/kg}$), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnSO_4) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Biogene Wirkstoffe

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Quellmittel

Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkyl-modifizierte Carboxypolymeren (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R.Lochhead in **Cosm.Toil. 108, 95 (1993)** entnommen werden.

Selbstbräuner und Depigmentierungsmittel

Als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton. Als Tyrosinhibitoren, die die Bildung von Melanin verhindern und Anwendung in Depigmentierungsmitteln finden, kommen beispielsweise Arbutin, Kojisäure, Cumarsäure und Ascorbinsäure (Vitamin C) in Frage.

Hydrotrope

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methylverbindungen, wie insbesondere Trimethylethan, Trimethylpropan, Trimethylbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminosucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propanediol.

Konservierungsmittel

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

Parfümöl

Als Parfümöl seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutytrat, p-tert-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöl, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrall, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylallylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskatteller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evemyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Farbstoffe

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Füllstoffe

Es kommen sowohl organische als auch anorganische Füllstoffe in Frage. Vorzugsweise werden Talk, Mica (z.B. Sericite), Barium Sulfate, Polyethylene, Polytetrafluoroethylene, Nylon Puder, und Polymethylmethacrilat Puder (PMMA) eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 80, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 7 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißemulgierungen.

Beispiele

Prüfrezeptur:

Ölkörper	16.0 Gew.-%
Emulgator	1.0 oder 4.5 Gew.-%
Wasser	ad 100 Gew.-%

Ölkörper:

1. Dicaprylyl Carbonate (1,5 Debey)
2. Cocoglycerides (2,5 Debey)
3. Castor Oil (4,2 Debey)
4. Myreth-3 Myristate (5,5 Debey)

Emulgator:

- Ceteareth - 20 *
- Eumulgin VL 75 (INCI s. Text)**
- * 1.0 Gew.-% ** 4.5 Gew.-%

Die Öle 1 bis 3 sind erfindungsgemäß, das Öl Nr. 4 dient als Vergleich

Bewertungskriterien: Zur Bestimmung der Partikelgröße wird mittels Laserbeugung ein Beugungsmuster ermittelt. Aus den Lichtintensitäten dieser Beugungsmuster wird dann mittels der Fraunhofer-Theorie die **Teilchengrößenverteilung** errechnet (Symptec Helos)

- direkt nach Herstellung
- nach 2 Wochen bei 40 °C

I. Verfahren (erfindungsgemäß):

- Herstellen einer Voremulsion in einem Rührbehälter
- Homogenisierung der Voremulsion im Rotor/Stator-Homogenisiersystem (Eimalpassage)
- Hochdruckhomogenisierung mittels eines LAB 60 (Fa. APV Gaulin)
 - Homogenisierventil: Radialdiffusor (Flachdüse)
 - Druck: 500 bar

Ergebnisse:A. Partikelgröße direkt nach Herstellung als x90-Wert, d.h. 90 % der Teilchen sind kleiner als

Cetareth-20	1.0 Gew.-%	
Dicaprylyl Carbonate	1.7 µm	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">Viskosität (Höppler, Kugel 1, 20 °C): 4,5 mPas</div>
Cocoglycerides	1.4 µm	
Castor Oil	2.9 µm	
Myreth-3 Myristate	keine Emulsionsbildung (keine Lagerversuche)	

<u>Eumulgin VL 75</u>	<u>4.5 Gew.-%</u>	
Dicaprylyl Carbonate	1.8 µm	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">Viskosität (Höppler, Kugel 1, 20°C): 2 mPas</div>
Cocoglycerides	2.1 µm	
Castor Oil	2.7 µm	
Myreth-3 Myristate	keine Emulsionsbildung (keine Lagerversuche)	

B. Partikelgröße direkt nach 2 Wochen bei 40 °C. als x90-Wert, d.h. 90 % der Teilchen sind kleiner als

Cetareth-20	1.0 Gew.-%	
Dicaprylyl Carbonate	1.5 µm	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> Viskosität (Höppler, Kugel 1, 20 °C): 4,5 mPas </div>
Cocoglycerides	1.4 µm	
Castor Oil	3.2 µm	

Eumulgin VL 75	4.5 Gew.-%	
Dicaprylyl Carbonate	3.8 µm	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> Viskosität (Höppler, Kugel 1, 20 °C): 2 mPas </div>
Cocoglycerides	2.3 µm	
Castor Oil	4.5 µm	

Im Falle der erfindungsgemäßen Öle konnte keine Phasentrennung beobachtet werden.

II. Verfahren nach dem Stand der Technik als Vergleich:

- Herstellen einer Voremulsion in einem Rührbehälter

- Homogenisierung der Voremulsion im Rotor/Stator-Homogenisiersystem (Eimalpassage)

Ergebnis:A. Partikelgröße direkt nach Herstellung als x90-Wert, d.h. 90 % der Teilchen sind kleiner als**Ceteareth-20****1.0 Gew.-%**

Dicaprylyl Carbonate

9 μm

Cocoglycerides

10 μm

Castor Oil

15 μm Viskosität (Höppler, Kugel 1,
20°C): 6,8 mPas

Myreth-3 Myristate

keine Emulsionsbildung (keine Lagerversuche)**Eumulgin VL 75****4.5 Gew.-%**

Dicaprylyl Carbonate

11 μm

Cocoglycerides

8 μm

Castor Oil

14 μm Viskosität (Höppler, Kugel 1,
20°C): 2,5 mPas

Myreth-3 Myristate

keine Emulsionsbildung (keine Lagerversuche)

Die Bestimmung der Partikelgröße nach Lagerung bei 40 °C konnte nicht durchgeführt werden, da nach 24 h die Emulsionen bereits getrennt waren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Emulsionen einer Teilchengröße von 0,1 bis 5 µm, bei dem man Ölkörper einer Polarität von höchstens 5 Debye mit Emulgatoren und Wasser mischt und anschließend unter Druck homogenisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Ölkörper einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Guerbetalkoholen auf Basis von Fettkoholen mit 6 bis 18, Estern von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettkoholen bzw. Estern von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettkoholen, Estern von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von C₁₈-C₃₈-Alkylhydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettkoholen, Estern von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceriden auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssigen Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Estern von C₆-C₂₂-Fettkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, Estern von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzlichen Ölen, verzweigten primären Alkoholen, substituierten Cyclohexanen, linearen und verzweigten C₆-C₂₂-Fettkohlcarbonaten, Guerbetcarbonaten auf Basis von Fettkoholen mit 6 bis 18, Diethyhexylnaphthalaten, Estern der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen, linearen oder verzweigten, symmetrischen oder unsymmetrischen Dialkylethern mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffen.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Emulgatoren einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Cetyl Dimethicone Copolyol, Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate, Polyglycerin-3 Diisostearate, Polyglyceryl-4 Isostearate, Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate, Polyglyceryl-3 Methylglucose Diisostearate, Polyglyceryl-3 Beeswax, Polyglyceryl-4 Caprate, Polyglyceryl-3 Cetyl Ether, Polyglyceryl-3 Distearate und Polyglyceryl Polyricinoleate, Glyceryl Oleate, Alkyl, Methyl Glucose Isostearate, Methyl Glucose Sesquisteate, Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein, Potassium Cetyl Phosphate, Sodium Alkylsulfate, Sucrose Ester, ethoxylierte und/oder propoxylierte Fettkohole Fettsäuren, Rizinusöle bzw. hydrierte Rizinusöle, PEG-30 Dipolyhydroxystearate, Sorbitan Ester, Sorbitan Ester ethoxyliert und/oder propoxyliert sowie deren Gemische.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man bei Drücken von 2 bis 1500 bar homogenisiert.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man mittels Radialdiffusoren oder Gegenstrahldispersatoren als Homogenisierdüsen oder Micromischern homogenisiert wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man mittels Radialdiffusoren als Homogenisierdüsen bei Drücken von 100 bis 1500 bar homogenisiert wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man mittels Gegenstrahldispersatoren als Homogenisierdüsen bei Drücken von 10 bis 100 bar homogenisiert wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass man mittels Micromischern bei Drücken von 2 bis 30 bar homogenisiert wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass man vor der Hochdruckhomogenisierung eine Dispergierung mittels eines Rotor/Stator Homogenisators durchgeführt wird.
10. Verwendung von Emulsionen einer Teilchengrösse von 0,1 bis 5 μm , bei dem man Ölkörper einer Polarität von höchstens 5 Debye mit Emulgatoren und Wasser mischt und anschliessend unter Druck homogenisiert, in kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

Original Application No
EP 01/13482

IPC 7 A61K7/00 A61K9/107 B01F3/08 B01F13/06

B. FIELDS SEARCHED

IPC 7 A61K B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

WPI Data. PAJ. EPO-Internal

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 994 414 A (PH. FRANCO ET AL) 30 November 1999 (1999-11-30) claims 12-14 ---	1,4
A	EP 0 753 340 A (M TECHNIQUE CO.) 15 January 1997 (1997-01-15) claims ---	5,6
A	EP 0 768 114 A (BOEHRINGER INGELHEIM PHARMACEUTICALS INC.) 16 April 1997 (1997-04-16) claims 13-15 ---	5,7
A	DE 199 04 329 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 3 August 2000 (2000-08-03) claims 7,8 ---	2,3

	---/---	

☒ Patent family members are listed in annex.

*& document member of the same patent family

Date of mailing of the international search report

24/04/2002

Authorized officer _____

Cordero Alvarez, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 01/13482

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 299 16 051 U (E.KUNINA) 13 April 2000 (2000-04-13) claim 1	9
A	WO 00 61275 A (B.PENTH) 19 October 2000 (2000-10-19) claims	1,4,5,7, 8
A	DE 198 43 876 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 13 April 2000 (2000-04-13) claims 1-3	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/13482

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5994414	A	30-11-1999	AU	6972298 A	13-11-1998
			WO	9847464 A1	29-10-1998
EP 753340	A	15-01-1997	JP	9024269 A	28-01-1997
			EP	0753340 A2	15-01-1997
			US	5772929 A	30-06-1998
EP 768114	A	16-04-1997	CA	2187698 A1	14-04-1997
			EP	0768114 A2	16-04-1997
			JP	9122466 A	13-05-1997
			US	6135628 A	24-10-2000
DE 19904329	A	03-08-2000	DE	19904329 A1	03-08-2000
			AU	2438400 A	18-08-2000
			WO	0044340 A1	03-08-2000
DE 29916051	U	09-03-2000	DE	29916051 U1	09-03-2000
WO 0061275	A	19-10-2000	AU	4910300 A	14-11-2000
			WO	0061275 A2	19-10-2000
			EP	1165224 A2	02-01-2002
DE 19843876	A	13-04-2000	DE	19843876 A1	13-04-2000
			AU	6084499 A	17-04-2000
			WO	0018357 A1	06-04-2000
			EP	1115365 A1	18-07-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

IPC, EP 01/13482

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61K7/00 A61K9/107 B01F3/08 B01F13/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoffe (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A61K B01F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 994 414 A (PH. FRANCO ET AL) 30. November 1999 (1999-11-30) Ansprüche 12-14 ---	1,4
A	EP 0 753 340 A (M TECHNIQUE CO.) 15. Januar 1997 (1997-01-15) Ansprüche ---	5,6
A	EP 0 768 114 A (BOEHRINGER INGELHEIM PHARMACEUTICALS INC.) 16. April 1997 (1997-04-16) Ansprüche 13-15 ---	5,7
A	DE 199 04 329 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 3. August 2000 (2000-08-03) Ansprüche 7,8 ---	2,3
--- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist ** Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist ** Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetilgt) ** Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ** Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist ** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung betrachtet wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist ** Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
15. April 2002		24/04/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentkan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010		Bevollmächtigter Bediensteter Cordero Alvarez, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ... neues Aktenzeichen

I 0,1,2 P 01/13482

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	DE 299 16 051 U (E.KUNINA) 13. April 2000 (2000-04-13) Anspruch 1 ----	9
A	WO 00 61275 A (B.PENTH) 19. Oktober 2000 (2000-10-19) Ansprüche ----	1,4,5,7, 8
A	DE 198 43 876 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 13. April 2000 (2000-04-13) Ansprüche 1-3 -----	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/JP 01/13482

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5994414	A	30-11-1999	AU 6972298 A WO 9847464 A1	13-11-1998 29-10-1998
EP 753340	A	15-01-1997	JP 9024269 A EP 0753340 A2 US 5772929 A	28-01-1997 15-01-1997 30-06-1998
EP 768114	A	16-04-1997	CA 2187698 A1 EP 0768114 A2 JP 9122466 A US 6135628 A	14-04-1997 16-04-1997 13-05-1997 24-10-2000
DE 19904329	A	03-08-2000	DE 19904329 A1 AU 2438400 A WO 0044340 A1	03-08-2000 18-08-2000 03-08-2000
DE 29916051	U	09-03-2000	DE 29916051 U1	09-03-2000
WO 0061275	A	19-10-2000	AU 4910300 A WO 0061275 A2 EP 1165224 A2	14-11-2000 19-10-2000 02-01-2002
DE 19843876	A	13-04-2000	DE 19843876 A1 AU 6084499 A WO 0018357 A1 EP 1115365 A1	13-04-2000 17-04-2000 06-04-2000 18-07-2001